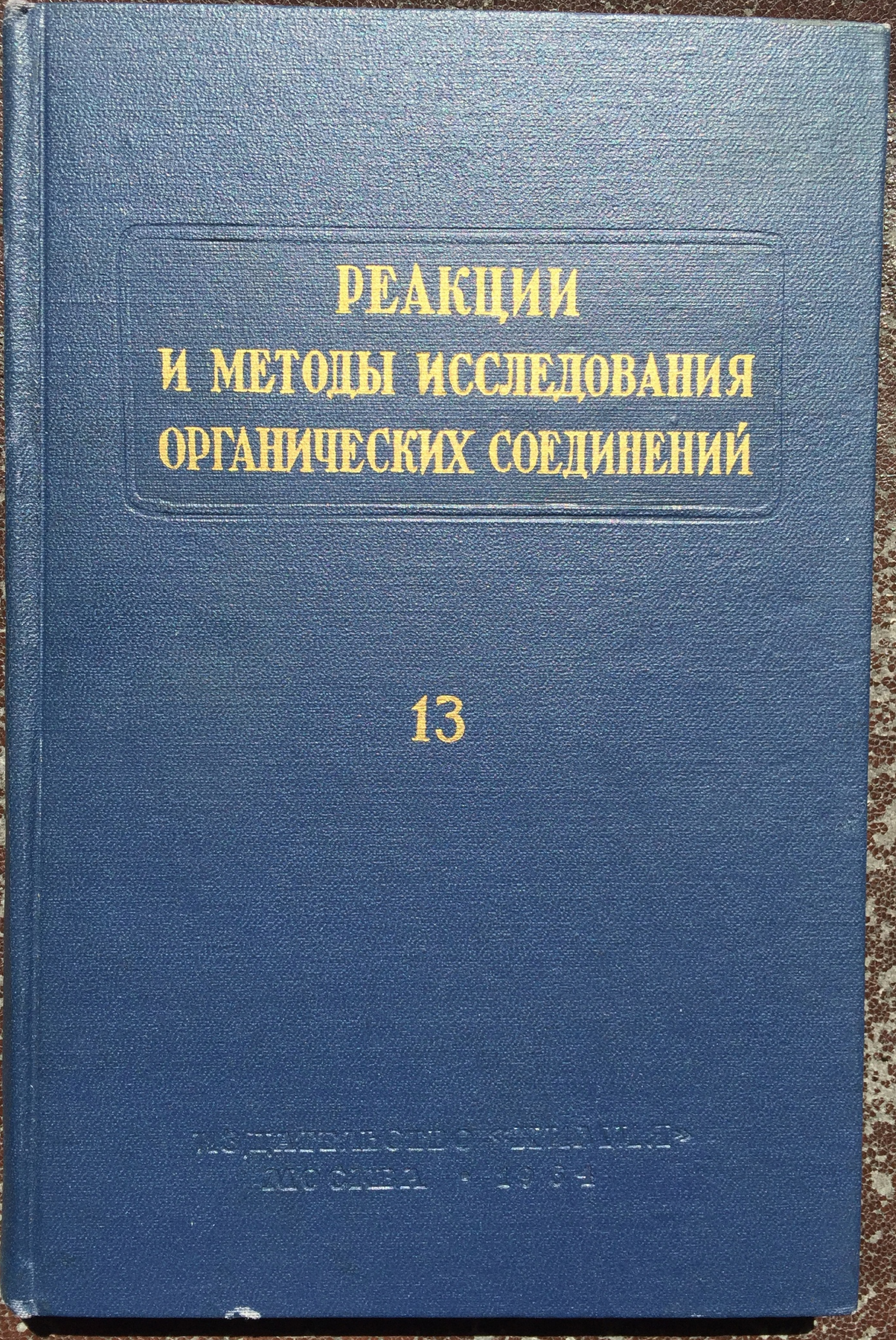


РЕАКЦИИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

13

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА · 1964

РЕАКЦИИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

КНИГА ТРИНАДЦАТАЯ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
акад. Б. А. Казанского, акад. И. Л. Кнунянца,
акад. М. М. Шемякина, проф. Н. Н. Мельникова

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА · 1964

УДК 547.0.001.5(082)
Р31

СОДЕРЖАНИЕ

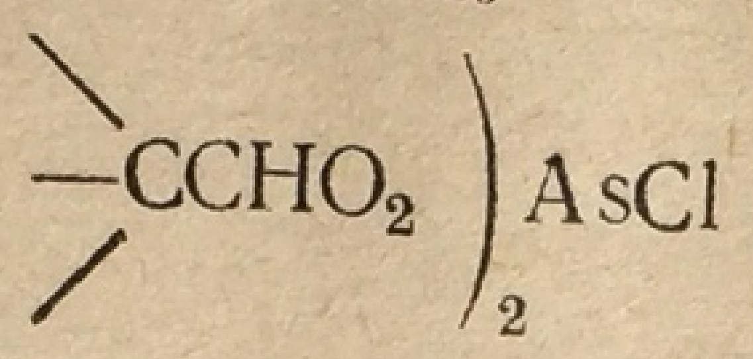
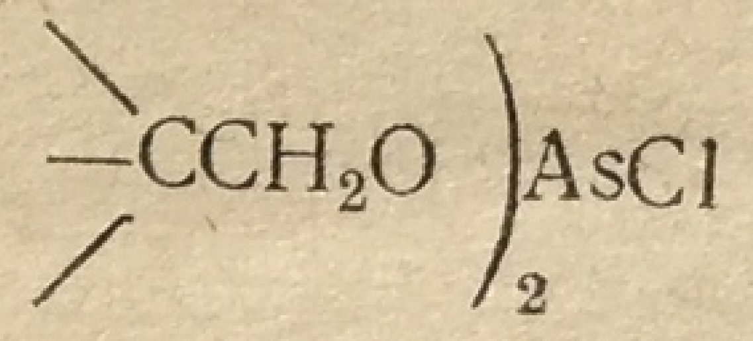
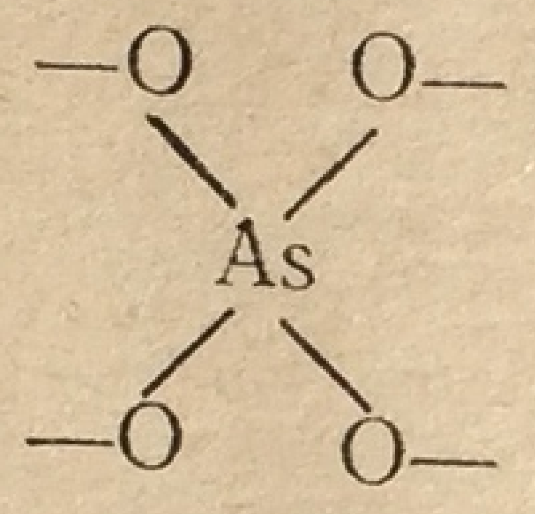
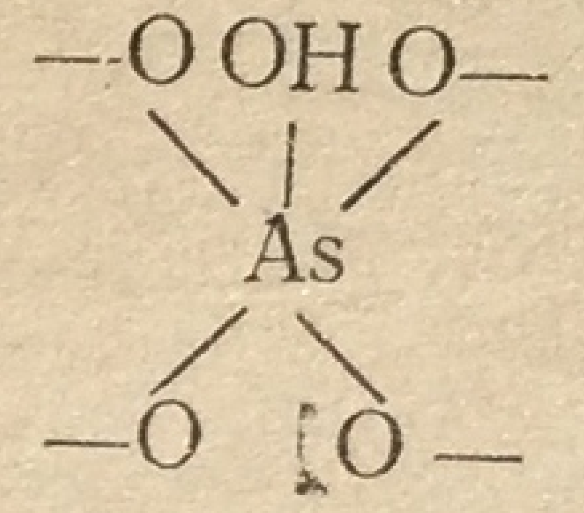
От редакции 5

1. *Г. Камай и Б. Д. Чернокальский.* Методы синтеза и реакции эфиров кислот мышьяка 7

2. *В. И. Якерсон и А. М. Рубинштейн.* Каталитическая кетонизация карбоновых кислот и термическое разложение их солей 127

3. *Е. Н. Цветков и М. И. Кабачник.* Методы синтеза и анализа диалкилфосфитов и их аналогов 267

ОПЕЧАТКИ

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
33	4 сверху	d_{40}^{20}	d_{4}^{20}
76	2 графа слева, 6 сверху		
85	2 графа слева, 10 снизу		
163	13 снизу	валерат ← формиат	валерат → формиат
167	1 снизу	—постоянное число	b—постоянное число
228	1 графа справа 7—8 снизу	Ca- или Ba-соль бензойной кислоты	Ca- или Ba-соль фталевой кислоты
288	Табл. 2,2 графа слева	75—810	750—810
309	18 сверху	d_{25}^{2}	d_{25}^{25}
323	2 графа слева	100—31	31
338	1 графа справа, 1 сверху	$C_2H_5OOCCH_2$	$C_2H_5OOCCH_2OH$
343	1 снизу	наполный эфир фосфорастой кислоты	на неполный эфир фосфористой кислоты
372	1 графа справа, 3 строка сверху	$(C_6H_5)_2CHN_2$	$(C_6H_5)_2CN_2$
376	1 графа справа, 5 снизу	$(C_2H_5O)_2PC$	$(C_2H_5O)_2PCl$
	3 снизу	P_2S	P_2S_5
	1 снизу	ж	То же
380	1 графа справа, 3 снизу	$\Big)_2PC$	$\Big)_2PCl$

Заказ 1027

Последние дес
органической хим
примерно в серед
Успехи органи
витию многих отр
нию разнообразн
материалов; к ни
синтетические во
ды, красители, ф
биотические веще
нического синтеза
времени накопле
Большие успехи д
дования органиче
Однако все им
личных литерату
ленных научных
работу и проводя
ется к этим исто
к интересующим
бирание литерату
систематизация о
мени. Эта работа
в которых освеща
Особенно ценны т
раторий, аспирант
ных заведений и,
ров, ведущих нау
ских институтах
В связи с этим
названием «Реак

ОТ РЕДАКЦИИ

Последние десятилетия ознаменовались большими успехами органической химии, научные основы которой были заложены примерно в середине девятнадцатого столетия.

Успехи органического синтеза способствовали быстрому развитию многих отраслей промышленности и широкому применению разнообразных органических соединений и органических материалов; к ним относятся искусственное жидкое топливо, синтетические волокна, пластические массы, инсектофунгициды, красители, фармацевтические препараты, витамины, антибиотические вещества, гормоны и др. Область применения органического синтеза непрерывно расширяется, и к настоящему времени накоплен огромный экспериментальный материал. Большие успехи достигнуты также и в развитии методов исследования органических соединений.

Однако все имеющиеся сведения рассеяны по страницам различных литературных источников, главным образом многочисленных научных журналов. Подготовляя экспериментальную работу и проводя ее, химик-исследователь постоянно обращается к этим источникам для подбора материалов, относящихся к интересующим его реакциям или методам исследования. Собирание литературного материала, его подробное изучение и систематизация обычно дело нелегкое и требующее много времени. Эта работа облегчается использованием обзорных статей, в которых освещаются отдельные вопросы органической химии. Особенно ценны такие обзоры для работников заводских лабораторий, аспирантов, преподавателей и студентов высших учебных заведений и, безусловно, для органиков-экспериментаторов, ведущих научную работу в многочисленных исследовательских институтах Советского Союза.

В связи с этим предпринято издание сборников под общим названием «Реакции и методы исследования органических соединений». Сборник состоит из монографических статей — обзоров, посвященных наиболее важным и интересным вопросам органической химии.

Выпускаемые сборники не дублируют аналогичное переводное издание, выходящее под общим названием «Органические реакции». Однако редакция считает, что темы некоторых статей указанного издания, представляющие значительный интерес для советского читателя, могут быть включены и в тематику наших сборников. При этом будет уделено особое внимание работам отечественных химиков, так как нередко в иностранных изданиях эти работы в достаточной мере не освещаются.

Редакция считается с возможностью некоторых недочетов и ошибок, поэтому все замечания и указания на упущения будут приняты с глубокой признательностью.

ГИЛЬМ КАМАЙ и Б. Д. ЧЕРНОКАЛЬСКИЙ

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И РЕАКЦИИ ЭФИРОВ КИСЛОТ МЫШЬЯКА

Введение 9
Эфиры кислот трехвалентного мышьяка 9
  Методы получения 9
    Взаимодействие галоидарсинов с алкоголятами металлов 10
    Взаимодействие хлорарсинов и спиртов с удалением образующегося хлористого водорода 11
    Взаимодействие ангидридов кислот мышьяка со спиртами 11
  Свойства эфиров кислот трехвалентного мышьяка 13
    Реакции с изменением группировки AsOR 13
    Реакции присоединения к атому мышьяка 17
  Эфиры мышьяковистой кислоты 20
  Эфиры алкил(арил)- и диалкил(арил)арсинистых кислот $RAs(OR')_2$ и $R_2As(OR')$ 22
  Функциональные замещенные эфиров арсинистых кислот типа $X_2As(OR)$ и $XAs(OR)_2$ 24
Эфиры кислот пятивалентного мышьяка 26
  Эфиры одноатомных спиртов 26
  Эфиры двухатомных спиртов 30
Примеры синтезов эфиров кислот мышьяка 31
  Диметиловый эфир фениларсинистой кислоты 31
  Дипропиловый эфир этилмышьяковистой кислоты 31
  Метиловый эфир метилфениларсинистой кислоты 32
  Диаллиловый эфир этиларсинистой кислоты 32
  Хлорангидрид дибутилмышьяковистой кислоты 32
  Диметиламид этиленгликольмышьяковистой кислоты 32
  Триметиларсенат 32
  Диэтиловый эфир пропиларсиновой кислоты 33
Обзор литературных данных по получению эфиров кислот мышьяка (таблица) 34
Литература 124

ВВЕДЕНИЕ

Эфиры кислот мышьяка, впервые полученные около ста лет назад Крафтом[1], являются органическими производными минеральных кислот. Поэтому исследование их, как и других элементоорганических соединений представляет интерес как для органической, так и для общей химии. В последнее время эфиры кислот мышьяка стали находить практическое применение. Давно известна высокая биологическая активность мышьякорганических соединений. Кроме того, в данный момент доказана большая ценность органических соединений фосфора, аналогом которого является мышьяк. В патентной и периодической литературе появляются сообщения об использовании эфиров кислот мышьяка в качестве ингибиторов окисления смазок[2], антиоксидантов синтетического каучука[3], добавок к бензинам[4], инсектицидов[5, 104], а также для получения некоторых сополимеров[6, 7].

Данная статья является первым обзором по химии эфиров кислот мышьяка. Так как эфиры кислот трех- и пятивалентного мышьяка синтезируются различными способами и отличаются по химическим свойствам, они рассматриваются в различных разделах статьи. В разделе «Эфиры кислот трехвалентного мышьяка» приведены общие методы получения этих соединений и их характерные свойства.

Ввиду того, что эфиры кислот пятивалентного мышьяка с одноатомными и α, β-двухатомными спиртами получают различными методами и они сильно различаются по свойствам, казалось целесообразным не объединять эти соединения механически в одну группу и рассмотреть их отдельно.

ЭФИРЫ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО МЫШЬЯКА

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В настоящее время известны три общих способа синтеза эфиров кислот трехвалентного мышьяка.

Взаимодействие галоидарсинов с алкоголятами металлов

Реакция протекает по общей схеме:

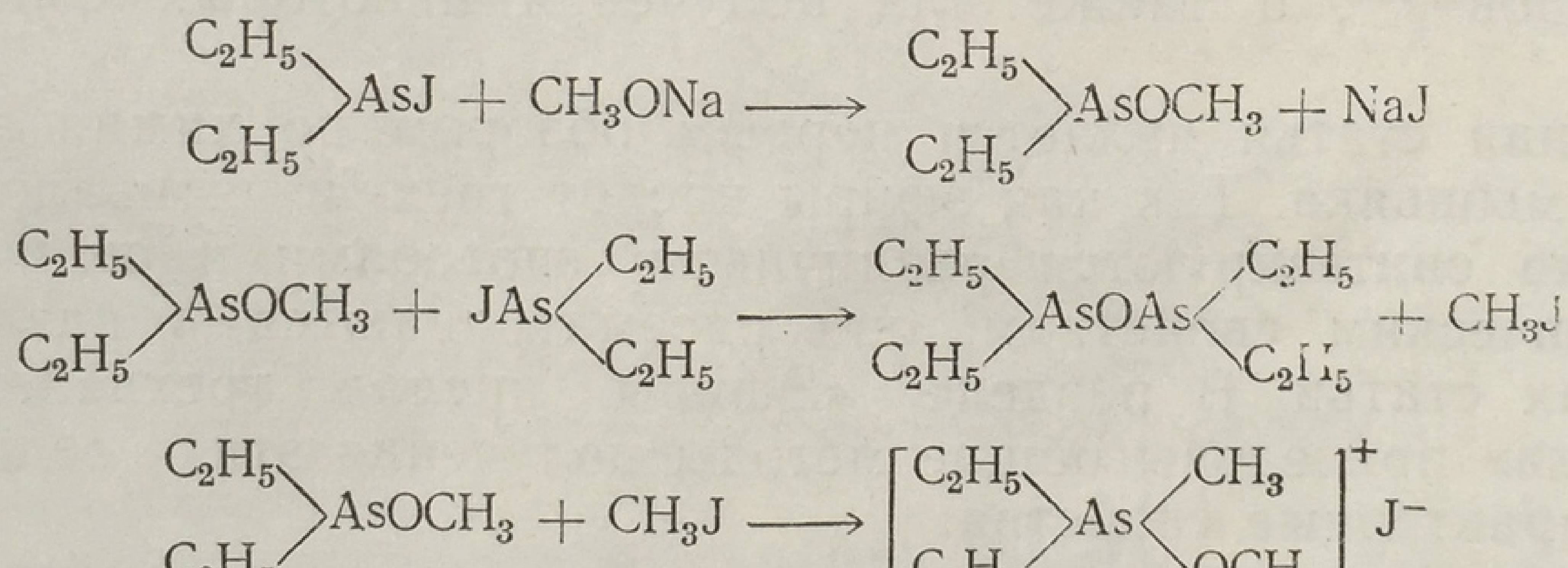
$$>\mathrm{As{-}Hal} + \mathrm{NaOR} \longrightarrow >\mathrm{AsOR} + \mathrm{NaHal}$$

Этот способ предложен Крафтом[8] в 1870 г.

Чаще всего для синтеза употребляют хлорарсины, однако было показано[8], что аналогичный результат получается при применении трехбромистого мышьяка. Позже Аншютц и Вайер[9] получили эфиры анилидомышьяковистой кислоты из анилидодибромарсина и алкоголятов натрия:

$$\mathrm{C_6H_5NHAsBr_2} + 2\mathrm{NaOCH_3} \longrightarrow \mathrm{C_6H_5NHAs(OCH_3)_2} + 2\mathrm{NaBr}$$

Трехиодистый мышьяк в этих условиях не образует эфиров мышьяковистой кислоты[8]. Однако из диалкилиодарсинов и алкоголятов натрия синтезирован ряд эфиров диалкиларсинистых кислот[10, 11]. Применение диалкилиодарсинов может привести к побочным реакциям: образовавшийся эфир диалкиларсинистой кислоты при очистке, связанной с нагреванием, может взаимодействовать с непрореагировавшим исходным диалкилиодарсином, в результате чего образуется арсониевая соль[10]:



$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\rangle \mathrm{AsJ} + \mathrm{CH_3ONa} \longrightarrow \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\rangle \mathrm{AsOCH_3} + \mathrm{NaJ}$$

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\rangle \mathrm{AsOCH_3} + \mathrm{JAs}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right. \longrightarrow \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\rangle \mathrm{AsOAs}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right. + \mathrm{CH_3J}$$

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\rangle \mathrm{AsOCH_3} + \mathrm{CH_3J} \longrightarrow \left[\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\rangle \mathrm{As}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{OCH_3}\end{matrix}\right.\right]^{+} \mathrm{J}^{-}$$

Обычно используют алкоголят натрия, однако возможно применение и алкоголятов других металлов. Например, Михаэлис[12] получил более чистый эфир из пирокатехинсвинца и фенилдихлорарсина.

В качестве растворителя для реагентов могут применяться соответствующий спирт[8], диэтиловый эфир[13, 14], ксилол[15]. В зависимости от соотношения алкоголята и галоидарсина можно замещать один, два или три атома галоида на алкоксигруппу[16]. Большого избытка алкоголята следует, по-видимому, избегать, так как возможно разложение образовавшегося эфира по схеме[8]:

$$\mathrm{(C_2H_5O)_3As} + 3\mathrm{C_2H_5ONa} \longrightarrow \mathrm{Na_3AsO_3} + 3\mathrm{C_2H_5OC_2H_5}$$

Взаимодействие хлорарсинов и спиртов с удалением образующегося хлористого водорода

Взаимодействие треххлористого мышьяка с алифатическими спиртами впервые наблюдал де Люин[17] в 1860 г. Михаэлис нашел[12], что при нагревании фенилдихлорарсина и фенола до 200 °С образуется дифениловый эфир фениларсинистой кислоты. В ряде работ других авторов (например,[18, 19]) было показано, что подобным образом можно синтезировать эфиры из различных галоидарсинов и спиртов.

Использование органических оснований (диметиланилин, хинолин) для связывания выделяющегося хлористого водорода, предложенное для синтеза эфиров фосфористой кислоты[20] и для получения аналогичных производных мышьяка[21, 22], позволило проводить синтез в более мягких условиях, что значительно расширило синтетические возможности метода. В последнее время чаще (и, вероятно, с лучшими результатами[23]) в качестве органического основания применяется пиридин, иногда — триэтиламин[24].

Первичные и вторичные амины в условиях синтеза способны реагировать с галоидарсинами с образованием амидов (например,[25]), вследствие чего использование их (кроме аммиака[105]) для связывания хлористого водорода невозможно. В качестве растворителя почти исключительно применяется диэтиловый эфир.

Аналогично хлорарсинам, по-видимому, реагируют бром- и иодпроизводные. Так, из алкилдииодарсинов в тех же условиях были получены эфиры алкиларсинистой кислоты[26].

Сравнение выходов эфиров, образующихся при взаимодействии галоидарсинов с алкоголятами или спиртами в присутствии органического основания, было в пользу последнего способа[24]. Однако при взаимодействии галоидарсинов со спиртами очистка продукта от галоидсодержащих примесей иногда затруднительна[30]. При синтезе трифуриларсенита из треххлористого мышьяка по этому методу наблюдалось сильное осмоление[7].

Взаимодействие ангидридов кислот мышьяка со спиртами

Оже[28] обратил внимание на то, что мышьяковистый ангидрид растворяется в алифатических спиртах при нагревании лучше, чем на холоду. Это явление он объяснил как образование триалкиларсенитов и использовал для получения последних. С целью повышения выхода арсенита смесь спирта, взятого в большом избытке, и мышьяковистого ангидрида он нагревал в колбе с обратным холодильником, перед которым на пути паров помещалась трубка с карбидом кальция. Вскоре метод Оже был применен в аппаратурном оформлении, наиболее часто используемом и в настоящее время: Ланг и сотрудники[29] предложили проводить синтез в аппарате Сокслета с безводным сульфатом меди в качестве осушителя. В дальнейшем почти без изменений (исключением являются те случаи, когда температура кипения спирта выше 100 °C, что позволяет удалять воду, не применяя осушающих средств[30]) метод применялся с успехом для синтеза эфиров арсинистых[31, 32], алкиларсинистых[30, 33], диалкиларсинистых[34] и арилалкиларсинистых[35] кислот. Вероятно, иногда удаление воды из реакционной массы не обязательно: 10-метокси- и 10-*н*-бутокси-5,10-дигидрофенарсазин были получены простым нагреванием соответствующего ангидрида в метиловом[36] и *н*-бутиловом[37] спиртах.

На скорость этерификации, по-видимому, оказывает влияние природа ангидрида. Так, из фурилового спирта и мышьяковистого ангидрида не удается получить трифуриларсенит, тогда как из фениларсиноксида в тех же условиях образуется дифуриловый эфир фениларсинистой кислоты[7].

Большое влияние на скорость этерификации оказывает природа реагирующего спирта[38]. Оксициклические ацетали этерифицируют мышьяковистый ангидрид чрезвычайно легко; первичные алифатические спирты и гликоли реагируют с последним быстрее в том случае, если число атомов углерода в алкиле более 7. Арсениты фенолов, вторичных и галоидсодержащих спиртов образуются с трудом. С гликолями[39] этерификация протекает легче, если оксигруппы расположены в 1,2-положениях, благоприятных для образования пятичленного кольца. Взаимодействие еще более облегчается, если спирт имеет 3 или 4 оксигруппы при аналогичном расположении. Образование эфиров с шести- или семичленным циклом происходит с меньшим выходом. Введение заместителей в углеродную цепь гликоля также оказывает влияние на скорость этерификации и выход эфира.

Для ускорения этерификации в реакционную массу предлагалось вводить вещества (бензол, толуол, ксилол), образующие азеотроп с водой[40].

Сравнение последнего метода синтеза эфиров кислот мышьяка с предыдущими свидетельствует в его пользу как по выходу, так и по чистоте продукта[10, 11, 24, 30].

Кроме указанных общих методов получения эфиров кислот трехвалентного мышьяка, известны способы синтеза эфиров определенного строения, например β-хлоралкильных эфиров из треххлористого мышьяка и окисей олефинов[41]. Некоторые эфиры были синтезированы методами, пока не получившими широкого распространения (переэтерификация[6, 7], пиролиз соединений пятивалентного мышьяка[42] и др.). Сведения об этих способах изложены в соответствующих разделах статьи.

СВОЙСТВА ЭФИРОВ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО МЫШЬЯКА

Эфиры кислот трехвалентного мышьяка в подавляющем большинстве — бесцветные жидкости, сильно преломляющие свет и кипящие при высокой температуре. Низшие представители имеют характерный резкий запах; их пары раздражают слизистые оболочки. В литературе встречаются сведения[43, 34] о кожнонарывном действии некоторых эфиров мышьяка.

Химическое поведение эфиров кислот мышьяка обусловливается наличием в них двух реакционных центров: связи As—O и неподеленной пары электронов у атома мышьяка. Поэтому взаимодействие эфиров кислот трехвалентного мышьяка с химическими реагентами протекает либо путем разрыва связи As—O и образования новой связи As—X, либо путем присоединения с повышением валентности центрального атома*. Наконец, в результате действия некоторых реагентов (например, галоидов) происходит окисление атома мышьяка и образование новых связей As—X вместо As—O в пределах одного эксперимента.

Реакции с изменением группировки AsOR

Сравнение энергий связей As—O (62,6—66,4 *ккал/моль*[27]) и C—O (79 *ккал/моль*[81]) в эфирах показывает, что первая менее прочна и должна легче изменяться. Поэтому естественно, что эфиры кислот мышьяка являются более реакционноспособными соединениями, чем эфиры карбоновых кислот.

С другой стороны, электроотрицательность мышьяка меньше электроотрицательности элементов, наиболее часто встречающихся в построении органических соединений, в том числе кислорода. Поэтому при реакции обмена по ионному механизму атом мышьяка должен образовать связь с более электрофильной частью (обозначенной в данном случае через X) молекулы ZX:

$$>\mathrm{AsOR} + \mathrm{ZX} \longrightarrow >\mathrm{AsX} + \mathrm{ZOR}$$

---

* Вполне возможно, что иногда и в первой группе реакций (разрыв связи As—O) взаимодействие происходит с участием неподеленной пары электронов мышьяка.

Как и аналогичные производные карбоновых кислот, эфиры кислот мышьяка при действии воды омыляются до спиртов и ангидридов кислот. Первые сведения о гидролизе эфиров кислот мышьяка, в частности алкильных эфиров анилидомышьяковистой кислоты, появились в работе Аншютца и Вайера[9]. В последующих работах подобные наблюдения распространялись постепенно на эфиры других кислот и спиртов, и в настоящее время можно с уверенностью считать эту реакцию как общую для всех эфиров кислот мышьяка (см., например,[11—13, 16, 23, 25, 40, 44]). Гидролиз эфиров этиленгликольмышьяковистой[47] и пирокатехинмышьяковистой[48] кислот происходит с саморазогреванием. Омыление эфиров сопровождается гидролизом связей мышьяк—кислород[25, 49], а также связей мышьяк—азот[9, 25], мышьяк—хлор[16] (если таковые имеются). Связь мышьяк—углерод, за единственным исключением[30], остается незатронутой[11, 12, 50].

Влага воздуха действует на эфиры кислот мышьяка аналогично воде[49, 50].

Эфиры кислот мышьяка легко взаимодействуют с сероводородом; в качестве продукта реакции выделяется сульфид мышьяка. Так, при пропускании сероводорода в кипящий раствор 10-*н*-бутокси-5,10-дигидрофенарсазина был получен с выходом 67% от теоретического 10,10′-тио-бис-(5,10-дигидрофенарсазин)[37]. Алкильные эфиры мышьяковистой кислоты реагируют в толуольном или эфирном растворе с сероводородом, образуя трехсернистый мышьяк с количественным выходом, благодаря чему эта реакция предлагалась для анализа эфиров мышьяковистой кислоты[51]. Аналогично взаимодействуют с сероводородом хлорангидриды диалкилмышьяковистых кислот[49].

Пропускание сухой синильной кислоты в этиловый эфир дифениларсинистой кислоты при 140 °C привело к образованию дифенилцианарсина с высоким выходом[16].

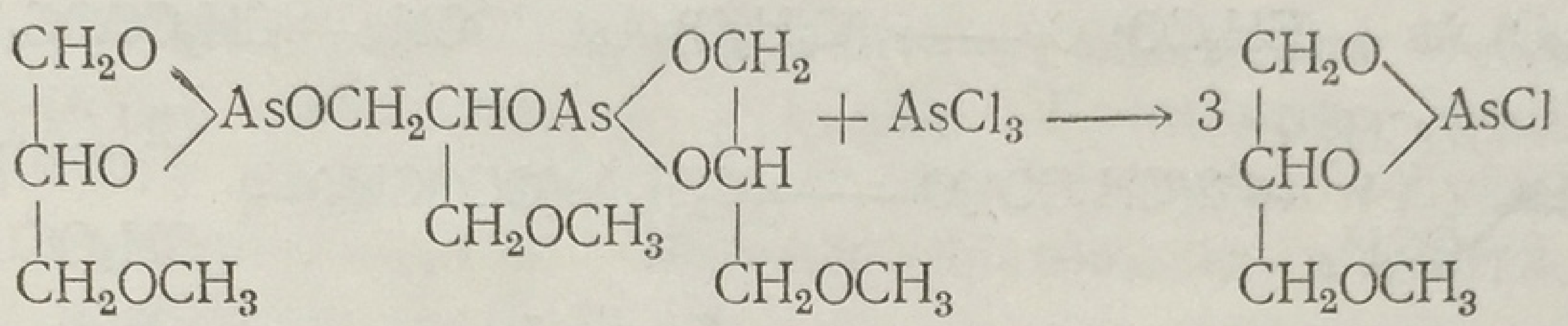
Аналогично взаимодействуют алкильные эфиры мышьяковистой кислоты с бромистым водородом; в результате реакции образуются спирт и трехбромистый мышьяк[8]. Триалкиларсениты омыляются разбавленной иодистоводородной кислотой до мышьяковистого ангидрида[52], а эфиры алкил- и диалкиларсинистых кислот образуют соответственно алкилдииодарсины[52, 53] и диалкилиодарсины[54, 55].

Полный обмен алкоксигрупп на хлор происходит при взаимодействии эфиров с пятихлористым фосфором. В результате реакции с пятихлористым фосфором полных β-хлоралкильных эфиров мышьяковистой кислоты, их моно- и дихлорангидридов, а также аналогичных эфиров фениларсинистой кислоты и их монохлорангидридов (фенил-β-хлоралкоксихлорарсинов) образуются α, ω-дихлоралканы, хлорокись фосфора и треххлористый мышьяк[41]:

$$(ClCH_2CH_2O)_3As + 3PCl_5 \longrightarrow 3ClCH_2CH_2Cl + 3POCl_3 + AsCl_3$$

М. С. Малиновский использовал[41] эту реакцию для установления строения эфиров кислот мышьяка.

Частичный обмен алкоксигруппы на галоид происходит при нагревании смеси эфира с треххлористым мышьяком. Так, в случае 3-метоксипропиленгликолевого эфира мышьяковистой кислоты получается хлорангидрид 3-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты[19, 56]:



$$\begin{array}{l} CH_2O \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2OCH_3 \end{array} \!\!>\! AsOCH_2\underset{\displaystyle CH_2OCH_3}{\underset{|}{C}}HOAs \!<\!\! \begin{array}{l} OCH_2 \\ | \\ OCH \\ | \\ CH_2OCH_3 \end{array} + AsCl_3 \longrightarrow 3 \begin{array}{l} CH_2O \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2OCH_3 \end{array} \!\!>\! AsCl$$

Аналогично ведет себя в реакции с треххлористым мышьяком полный этиленгликолевый эфир мышьяковистой кислоты[57].

Другой путь превращения эфиров кислот мышьяка в хлорангидриды — взаимодействие первых с ацетилхлоридом. Эта реакция[44] позволяет получить монохлорангидриды диалкилмышьяковистых[49] или дихлорангидриды алкилмышьяковистых кислот[6]:

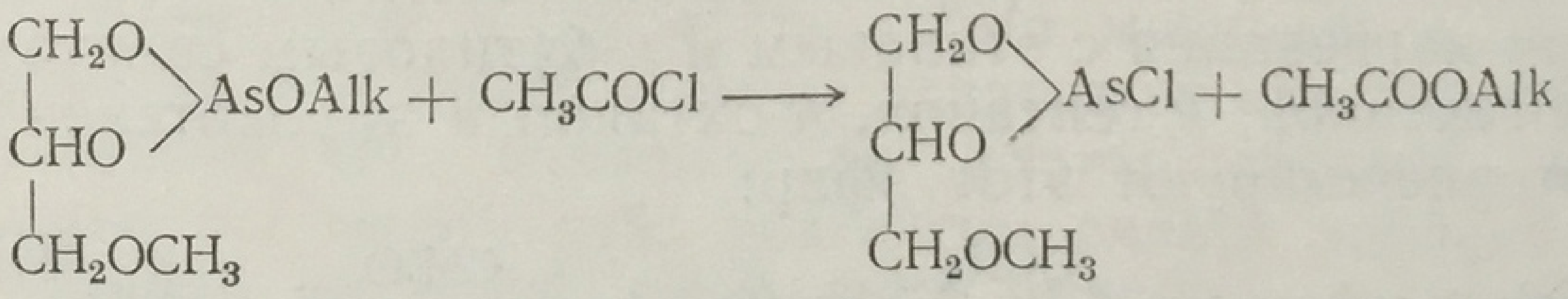
$$(C_4H_9O)_3As + CH_3COCl \longrightarrow (C_4H_9O)_2AsCl + CH_3COOC_4H_9;$$

$$(CH_2{=}CHCH_2O)_3As + 2CH_3COCl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2{=}CHCH_2OAsCl_2 + 2CH_3COOCH_2CH{=}CH_2$$

Полная замена алкоксигрупп на хлор имела место при действии ацетилхлорида на диаллиловый эфир фениларсинистой кислоты[6].

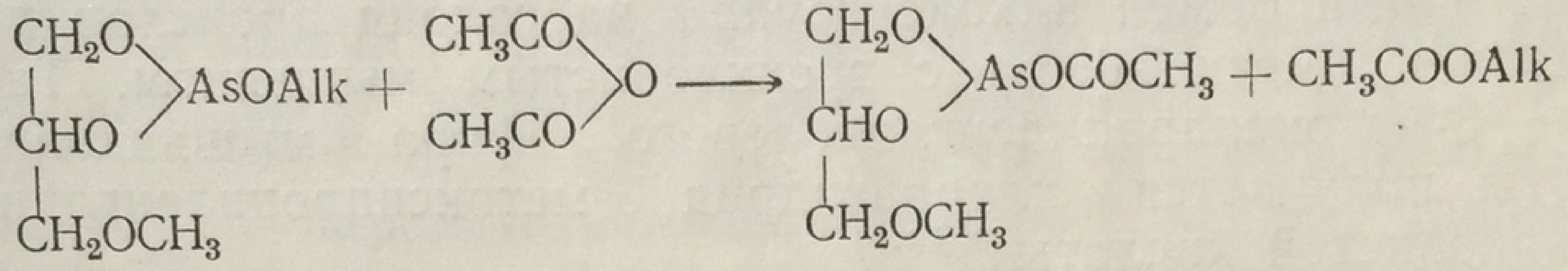
Алкильные эфиры гликольмышьяковистых кислот при взаимодействии с хлористым ацетилом обменивают на хлор алкоксигруппу без разрыва пятичленного цикла[6, 44]:



$$\begin{array}{l} CH_2O \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2OCH_3 \end{array} \!\!>\! AsOAlk + CH_3COCl \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2O \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2OCH_3 \end{array} \!\!>\! AsCl + CH_3COOAlk$$

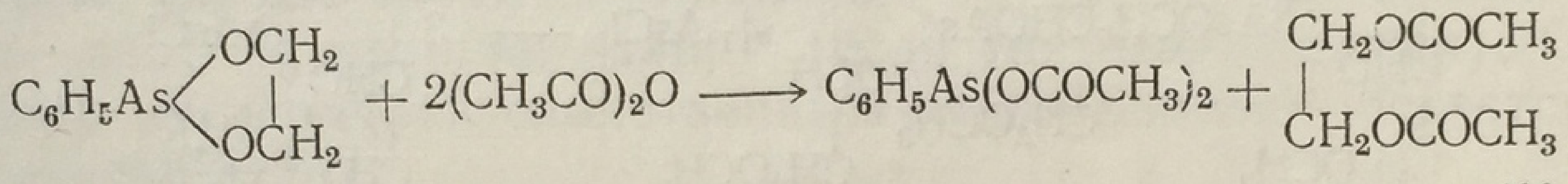
Иначе реагируют гликолевые эфиры этиларсинистой[14] и фениларсинистой[58] кислот (молярное соотношение количеств ацетилхлорида и эфира 2 : 1), а именно: гликолевый остаток отщепляется в виде диацетата, а из кислотного остатка образуется этил- или фенилдихлорарсин. Так же взаимодействует ацетилбромид с этиленгликолевым эфиром фениларсинистой кислоты[58].

Аналогичным образом, но в более жестких условиях (многочасовое нагревание смеси до кипения) действует на эфиры кислот мышьяка уксусный ангидрид. В результате этой реакции, исследованной на эфирах разнообразного строения[7, 11, 30, 44, 48, 49, 58, 106], образуются эфир уксусной кислоты и смешанный ангидрид:



$$\begin{array}{l}CH_2O\\ |\\ CHO\\ |\\ CH_2OCH_3\end{array}\!\!>AsOAlk + \begin{array}{l}CH_3CO\\ CH_3CO\end{array}\!\!>O \longrightarrow \begin{array}{l}CH_2O\\ |\\ CHO\\ |\\ CH_2OCH_3\end{array}\!\!>AsOCOCH_3 + CH_3COOAlk$$

$$(C_4H_9O)_3As + (CH_3CO)_2O \longrightarrow (C_4H_9O)_2AsOCOCH_3 + CH_3COOC_4H_9$$



$$C_6H_5As\!\!<\!\begin{array}{l}OCH_2\\ |\\ OCH_2\end{array} + 2(CH_3CO)_2O \longrightarrow C_6H_5As(OCOCH_3)_2 + \begin{array}{l}CH_2OCOCH_3\\ |\\ CH_2OCOCH_3\end{array}$$

Аналогично протекает реакция с бензойным ангидридом[106].

Стевенс[46] наблюдал ацетолиз эфира, полученного взаимодействием пентаэритрита и мышьяковистого ангидрида, уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты. О продуктах реакции не сообщается.

Более сложно с алкильными эфирами мышьяковистой кислоты реагирует уксусная кислота: продуктами взаимодействия являются алкилацетат, мышьяковистый ангидрид и смешанный ангидрид уксусной и диалкилмышьяковистой кислот[49]. Г. Камай и З. Л. Хисамова объясняют образование их следующей схемой:

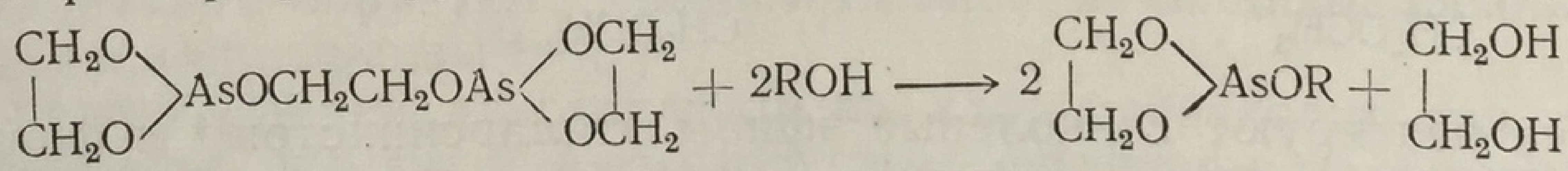
$$(RO)_3As + CH_3COOH \rightleftarrows (RO)_2AsOCOCH_3 + ROH$$

$$ROH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOR + H_2O$$

$$2(RO)_2AsOCOCH_3 + 3H_2O \rightleftarrows As_2O_3 + 2CH_3COOH + 4ROH$$

$$2(RO)_3As + 3H_2O \rightleftarrows As_2O_3 + 6ROH$$

Сведения о переэтерификации эфиров кислот мышьяка спиртами ограниченны. З. Л. Хисамова и Г. Камай нашли[57], что полный этиленгликолевый эфир мышьяковистой кислоты не изменяется при нагревании с этиловым и *н*-бутиловым спиртами, тогда как *н*-гексанол, *н*-гептанол, *н*-октанол и пирокатехин частично переэтерифицируют этот эфир:



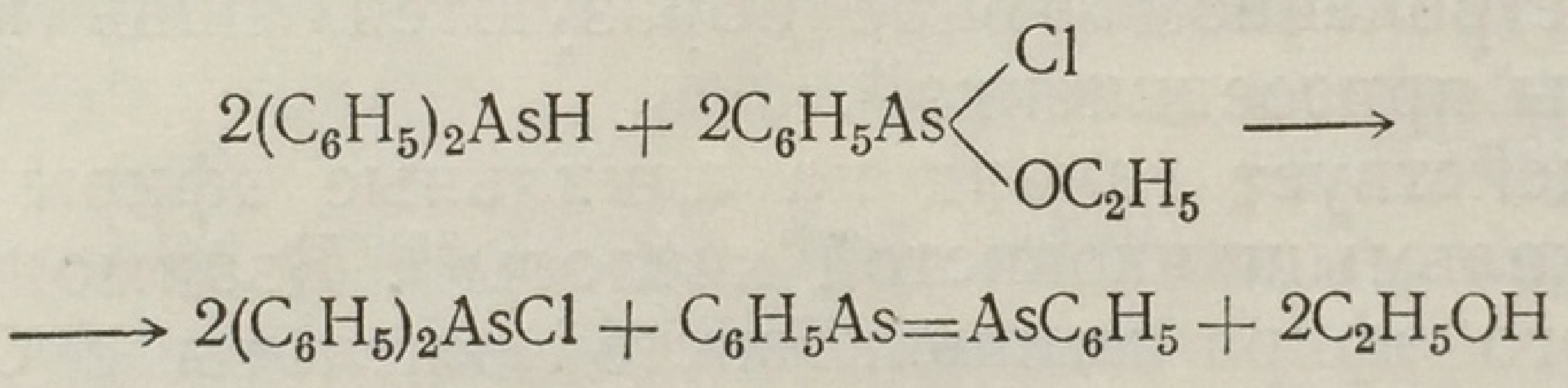
$$\begin{array}{l}CH_2O\\ |\\ CH_2O\end{array}\!\!>AsOCH_2CH_2OAs\!\!<\!\begin{array}{l}OCH_2\\ |\\ OCH_2\end{array} + 2ROH \longrightarrow 2\begin{array}{l}CH_2O\\ |\\ CH_2O\end{array}\!\!>AsOR + \begin{array}{l}CH_2OH\\ |\\ CH_2OH\end{array}$$

Переэтерификация этиловых эфиров кислот мышьяка была использована для синтеза аллиловых эфиров тех же кислот[6]. Для получения фурилового[7] и β,β,β-трихлорэтилового[45] эфиров кислот мышьяка наиболее удачным методом также оказалась переэтерификация этиловых эфиров. С помощью переэтерификации производными пентаэритрита были получены полициклические эфиры мышьяковистой кислоты[107]. Обмен радикалами наблюдался[108] при нагревании смеси триэтил- и трициклогексиларсенита, а также при перегонке несимметричных эфиров типа $(RO)_2AsOR'$.

Льюис и Гамильтон[59] обращают внимание на то, что 10-алкокси-5,10-дигидро-3,4-бензофенарсазин нельзя перекристаллизовывать из спирта, содержащего радикал, отличающийся от такового в алкоксигруппе эфира, так как в противном случае происходит переэтерификация.

Одним сообщением[60] ограничиваются сведения о поведении эфиров кислот мышьяка в реакции Гриньяра; продуктами взаимодействия хлористого бензилмагния с три-*н*-бутиларсенитом были трибензиларсин, дибензиларсиновая кислота, 1,2-дифенилэтан и *н*-бутиловый спирт.

Своеобразная реакция наблюдалась[61] между фенилэтоксихлорарсином и дифениларсином: при взаимодействии реагентов без нагревания в абсолютном этаноле образуются дифенилхлорарсин, этиловый спирт и арсенобензол:



$$2(C_6H_5)_2AsH + 2C_6H_5As\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2(C_6H_5)_2AsCl + C_6H_5As{=}AsC_6H_5 + 2C_2H_5OH$$

Также до арсенобензола реагирует фенилэтоксихлорарсин с фениларсином в бензольной среде[62].

Реакции присоединения к атому мышьяка

Количество реагентов, способных к взаимодействию с эфирами кислот мышьяка с изменением валентности последнего, довольно ограниченно. Склонность атома мышьяка к повышению валентности в большой степени зависит от связанных с ним групп, вследствие чего возможность взаимодействия эфиров кислот мышьяка с каким-либо реагентом сильно зависит от их строения. Общей реакцией этого типа является, по-видимому, лишь присоединение галоида, однако и в этом случае получаются различные результаты.

Взаимодействие эфиров мышьяковистой кислоты (трифенилового и трибензилового) с галоидами впервые наблюдал Фромм[13]. Реакция протекала сложно и сопровождалась разложением эфира. Разложение трифениларсенита хлором и бромом и трибензиларсенита бромом происходило по различным схемам:

$$(C_6H_5O)_3As + 9Hal_2 \longrightarrow 3C_6H_2(Hal)_3(OH) + AsHal_3 + 6HHal$$

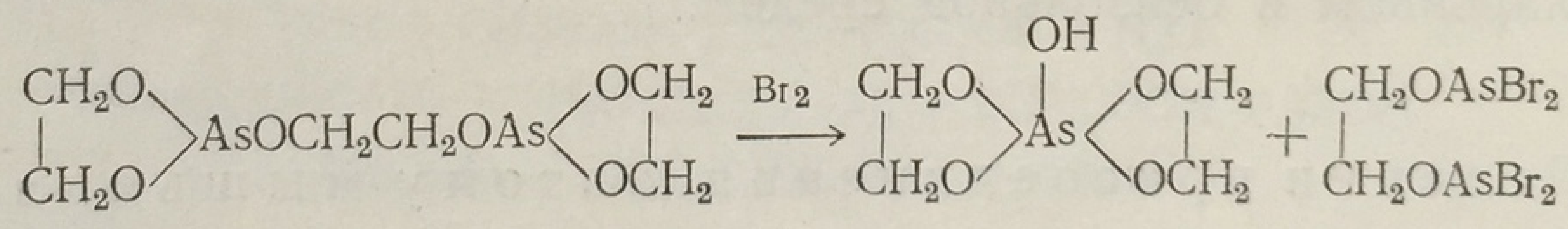
$$3(C_6H_5CH_2O)_3As + 8Br_2 \longrightarrow AsBr_3 + As_2O_5 + 2C_6H_4(Br)(COOH) + \\ + 7C_6H_5CH_2Br + 4HBr$$

К подобным продуктам (за исключением трехгалоидного мышьяка) приводит взаимодействие дифенилового эфира фениларсинистой кислоты с хлором или бромом[12]:

$$C_6H_5As(OC_6H_5)_2 + 7Hal_2 \longrightarrow C_6H_5AsHal_4 + 2C_6H_2(Hal)_3(OH) + 4HHal$$

Аналогичным образом действует галоид на пирокатехиновый эфир фениларсинистой кислоты[12]. Различно реагируют хлор и бром с диметиловым и диэтиловым эфирами фениларсинистой кислоты: в результате взаимодействия с хлором выделяются кристаллические продукты присоединения типа $C_6H_5As(OR)_2 \cdot (Hal)_2$, а с бромом происходит разложение до окиси фенилдибромарсина[12]. Наконец, при пропускании хлора или прибавлении брома к раствору фенилового эфира дифениларсинистой кислоты в петролейном эфире образуются лишь кристаллические продукты присоединения[15].

Сложно действует галоид на алкильные эфиры 3-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты[56]. Взаимодействие этиленгликолевого эфира мышьяковистой кислоты с бромом приводит к образованию дигликольарсената и бис-(дибромарсокси)-этилена[47, 63]:



$$(CH_2O)_2AsOCH_2CH_2OAs(OCH_2)_2 \xrightarrow{Br_2} (CH_2O)_2As(OH)(OCH_2)_2 + (CH_2OAsBr_2)_2$$

Окисление триалкиларсенитов бромом использовалось для синтеза эфиров мышьяковой кислоты[109].

Интересный переход от эфиров кислот трехвалентного мышьяка к эфирам кислот пятивалентного мышьяка осуществили Я. Ф. Комиссаров и др.[64]. Они нашли, что при взаимодействии алкильных эфиров алкиларсинистых кислот с двуокисью селена образуются соответствующие эфиры алкиларсиновых кислот с хорошим выходом. Позже американские химики[24] применили тот же окислитель для превращения эфиров метиларсинистой кислоты в эфиры метиларсиновой кислоты.

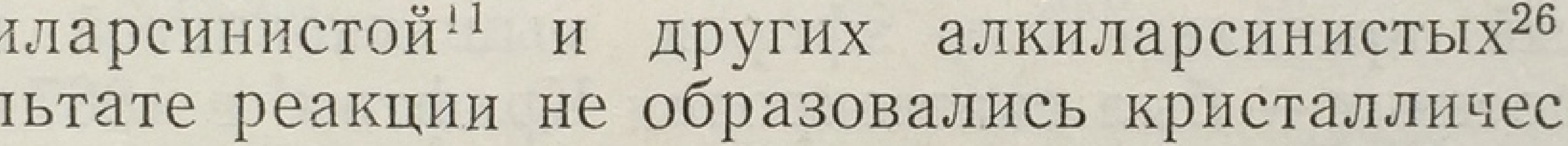
К иным продуктам приводит окисление на воздухе эфиров алкил- и диалкил- или диариларсинистых кислот. Так, при контакте эфиров алифатических спиртов и *н*-бутиларсинистой[33], ди-*н*-бутиларсинистой[34] и диариларсинистых[14] кислот с воздухом образуются кристаллические вещества. В случае алкильных эфиров диалкиларсинистых кислот кристаллы оказались соответствующими диалкиларсиновыми кислотами[10, 54]. Эфиры диариларсинистых кислот в тех же условиях образовали продукты, отличающиеся по свойствам от соответствующих диариларсиновых кислот[14].

Несмотря на многочисленные попытки, не удалось получить эфиры тиокислот мышьяка присоединением элементарной серы к эфирам трехвалентного мышьяка[15, 33, 34, 56, 57].

Как показал А. Е. Арбузов[66], образование продуктов присоединения одногалоидной меди является характерной реакцией для эфиров трехвалентного фосфора. Эта же реакция в применении к аналогичным производным мышьяка имеет ограниченное применение. Так, алкильные[22] и гликолевые[57] эфиры мышьяковистой кислоты не взаимодействуют с однобромистой и одноиодистой медью, тогда как алкильные эфиры дифениларсинистой[14] и метилфениларсинистой[35] кислот присоединяют одногалоидную медь в соотношении моль на моль с образованием кристаллических веществ. Экзотермическое взаимодействие одногалоидной меди наблюдалось и в случае алкильных эфиров ди-*н*-пропиларсинистой[11] и других алкиларсинистых[26] кислот, но в результате реакции не образовались кристаллические продукты.

Присоединение происходит при действии сулемы на этиленгликолевый эфир мышьяковистой кислоты[57].

Не менее характерной реакцией для эфиров кислот трехвалентного фосфора является также перегруппировка Арбузова[66], протекающая в присутствии галоидных алкилов. Попытки провести аналогичную изомеризацию эфиров кислот трехвалентного мышьяка окончились неудачей[14, 22, 57, 67]. Однако первая стадия реакции, приводящая к образованию продукта присоединения галоидного алкила, наблюдалась и для некоторых эфиров кислот мышьяка. Так, из алкильных эфиров алкилфениларсинистых кислот и галоидных алкилов получено восемь арсониевых солей[35]. Присоединение иодистого метила к *н*-пропиловым и *н*-бутиловым эфирам сопровождалось переэтерификацией и приводило к иодистому фенилалкилметилметоксиарсонию:



$$(C_6H_5)(Alk)AsOR + 2CH_3J \longrightarrow \left[(C_6H_5)(Alk)As(OCH_3)(CH_3)\right]^+ J^- + RJ$$

Анион иода в полученных соединениях можно заменить на нитрат-анион действием разбавленной азотной кислоты с последующим выпариванием раствора[68]. Омыление алкоксигруппы во время этих операций не происходит.

Эфиры диалкиларсинистых кислот также реагируют с галоидными алкилами с образованием иодистых триалкилалкоксиарсониев[10, 11, 54].

Сложно протекает взаимодействие 3-этоксипропиленгликолевого эфира этиларсинистой кислоты с иодистым метилом: в результате реакции образуется иодистый триметилэтиларсоний[30].

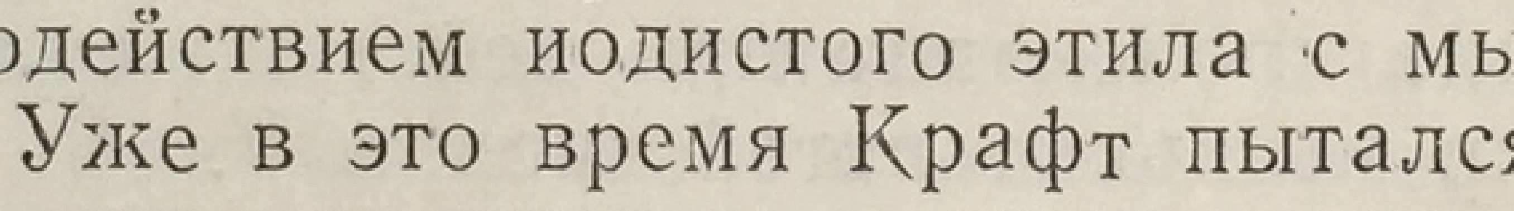
Взаимодействие не наблюдалось между иодистым метилом и трифениларсенитом[13], фениловым эфиром дифениларсинистой кислоты[15], а также между галоидными алкилами и алкильными эфирами гликольмышьяковистой кислоты[56], фениларсинистой и дифениларсинистой кислот[14].

Таким образом, склонность центрального атома к присоединению электрофильных реагентов в эфирах трехвалентного мышьяка значительно меньше, чем в аналогичных соединениях фосфора. Замена алкоксигруппы в эфире на алкильную группу способствует, по-видимому, протеканию реакции присоединения.

ЭФИРЫ МЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТЫ

Первый представитель эфиров мышьяковистой кислоты — триэтиларсенит — был синтезирован Крафтом[1] в 1867 г. нагреванием мышьяковистого ангидрида и тетраэтоксисилана до 220 °С, а также взаимодействием иодистого этила с мышьяковистокислым серебром. Уже в это время Крафт пытался получить триэтиларсенит из этилата натрия и треххлористого мышьяка в среде этилового спирта, но по неизвестным причинам пришел к ошибочному мнению об отсутствии взаимодействия между реагентами. В следующей работе[8] он сообщил о синтезе эфиров мышьяковистой кислоты из алкоголятов натрия и треххлористого мышьяка в среде соответствующего спирта. И если первые два способа синтеза эфиров мышьяковистой кислоты, предложенные Крафтом[1], в наше время имеют лишь историческое значение, то последний метод до настоящего момента находил и находит практическое применение для получения всевозможных эфиров трехвалентного мышьяка.

С начала XX века, наряду с общими методами синтеза, появляются также специальные методы, удобные для получения отдельных или группы близких по строению эфиров. Например, М. С. Малиновский[41] нашел, что треххлористый мышьяк при комнатной температуре реагирует с эпоксиалкенами с образованием β-хлоралкильных эфиров мышьяковистой кислоты:

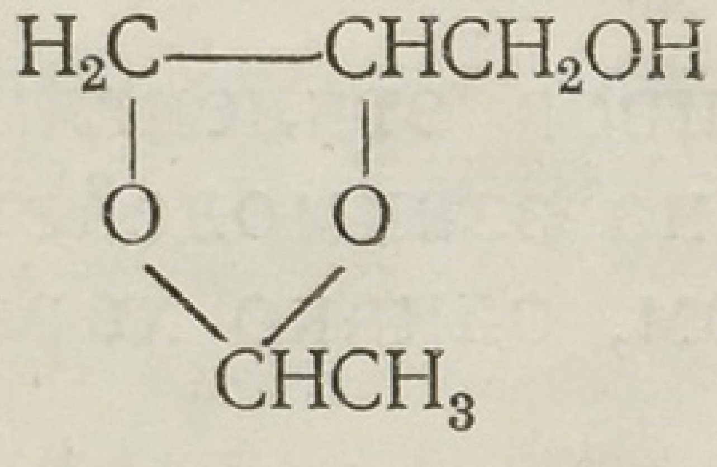


$$3CH_2{-}CH_2 + AsCl_3 \longrightarrow (ClCH_2CH_2O)_3As$$

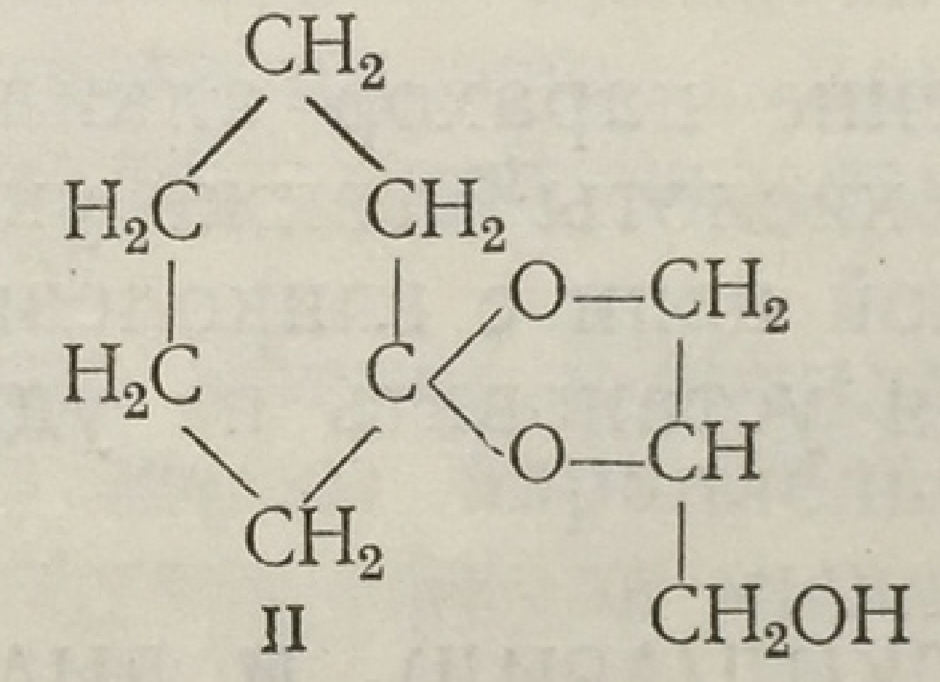
Образование полных эфиров — три-(β-хлоралкил)-арсенитов наблюдалось при реакции треххлористого мышьяка с окисью этилена и эпихлоргидрином.

Своеобразным способом получили глицериларсенит Пикте и Бон[74]: этот эфир был синтезирован ими путем взаимодействия триацетата мышьяка с глицерином.

В последние два десятилетия, кроме синтетических исследований, появляются работы по физико-химическому изучению эфиров мышьяковистой кислоты. Так, были изучены[21] спектры комбинационного рассеивания триметил- и триэтиларсенита, найдено значение атомной рефракции мышьяка в эфирах мышьяковистой кислоты[38], полученных из разнообразных спиртов. Величина атомной рефракции сильно зависела от природы спиртовых радикалов и значительно повышалась (до 12,65 и 13,40) в случае арсенитов оксициклоацеталей I и II:



I



II

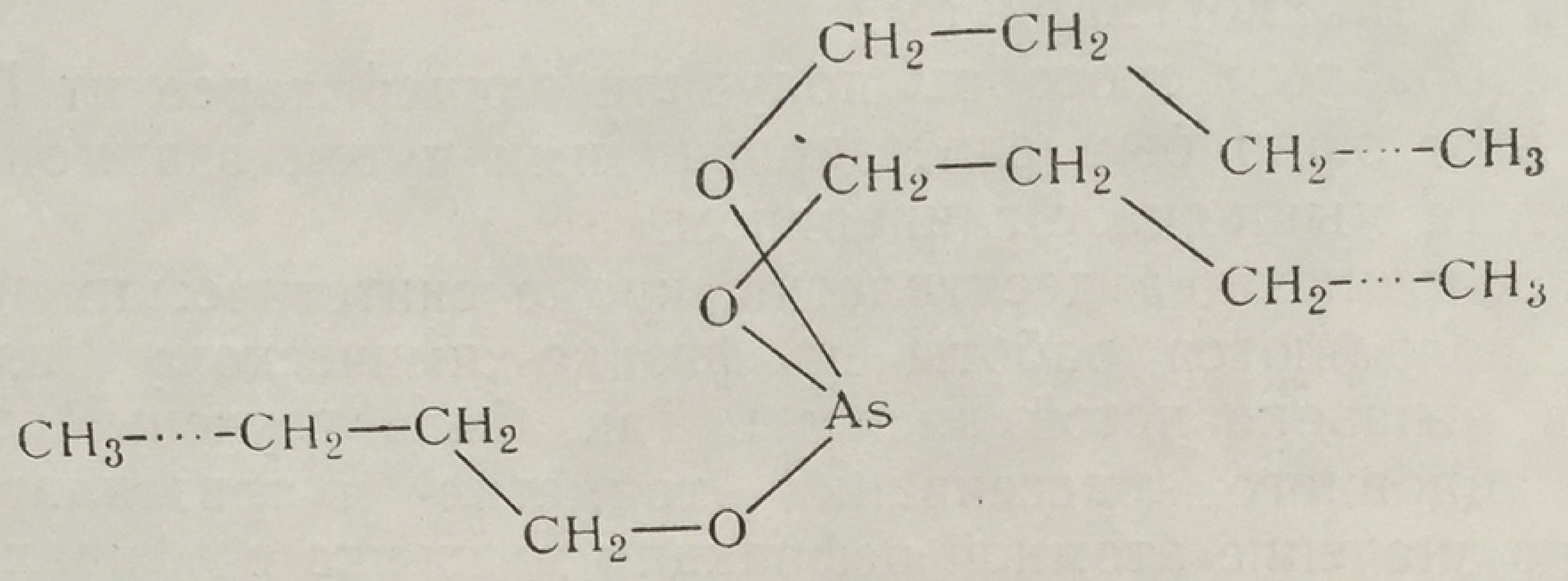
Следует, однако, отметить, что найденные Дюпиром[38, 40] величины атомной рефракции различаются как между собой в пределах одного типа соединений, так и от аналогичных данных других авторов[69, 71].

Несколько позже Салми и Лааксонен[71], изучив свойства алкильных эфиров мышьяковистой кислоты, нашли среднюю атомную рефракцию мышьяка для линий: α — 9,466, *D* — 9,548, β — 9,793 и γ — 9,992.

К. И. Кузьмин и Г. Камай нашли[69], что у триалкиларсенитов атомная рефракция (AR_D) мышьяка составляет 9,52; последнее значение хорошо согласуется с величиной атомной рефракции, найденной финскими учеными[71].

Некоторые термохимические характеристики триметил-, триэтил- и три-*н*-пропиларсенита изучались Чарнлеем и др.[27]. Ими были найдены теплоты образования и испарения этих эфиров, а также энергия диссоциации связей мышьяк—кислород в них (62—66 *ккал/моль*).

С помощью изучения парахор были получены сведения о строении эфиров мышьяковистой кислоты[69]. Сравнение вычисленных и найденных парахоров для триалкиларсенитов (алкил—*н*-пропил, *н*-бутил, *н*-гексил и *н*-октил) свидетельствует об изгибе углеродных цепей за β-углеродным атомом (III):



III

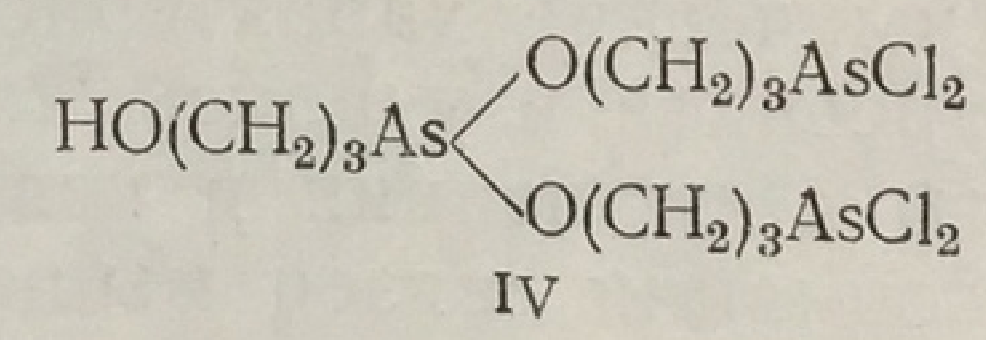
Таким образом, молекулы триалкиларсенитов и триалкилфосфитов[77] имеют аналогичное расположение эфирных группировок.

Измерение парахор алкильных эфиров этиленгликольмышьяковистой кислоты[78] также указывало на взаимодействие открытой эфирной цепи с гликолевым циклом, однако характер взаимодействия установить не удалось.

ЭФИРЫ АЛКИЛ(АРИЛ)- И ДИАЛКИЛ(АРИЛ)АРСИНИСТЫХ КИСЛОТ $RAs(OR')_2$ и $R_2As(OR')$

Начало изучения эфиров арсинистых кислот следует отнести к 1902 г., когда появились работы Михаэлиса, посвященные исследованию производных первичных и вторичных ароматических арсинов. Он синтезировал фениловый эфир дифениларсинистой кислоты[15] и ряд эфиров фениларсинистой кислоты[12].

Первый представитель эфиров алкиларсинистых кислот, эфир 3-окси-*н*-пропиларсинистой кислоты и 3-окси-*н*-пропилдихлорарсина (IV), был получен случайно Го и Кингом[79], когда они пытались синтезировать 3-окси-*н*-пропилдихлорарсин восстановлением 3-окси-*н*-пропиларсиновой кислоты сернистым ангидридом в соляной кислоте:

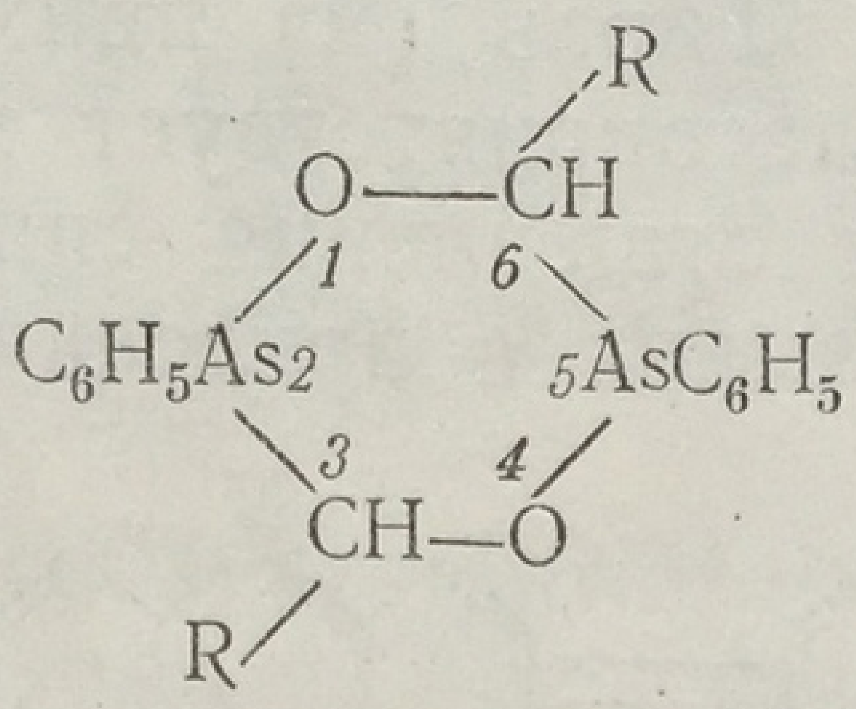


$$HO(CH_2)_3As\begin{matrix} O(CH_2)_3AsCl_2 \\ O(CH_2)_3AsCl_2 \end{matrix}$$

IV

Попутно следует заметить, что это единственный случай образования нециклического эфира мышьяка в водной среде.

Пальмер и Адамс[86] синтезировали и исследовали циклические эфиры фенилалкиларсинистых кислот, которые они рассматривали как производные 2,5-дифенилтетрагидро-1,4-диоксо-2,5-диарсина (V):



V

Эфиры получались смешением фениларсина и альдегида в присутствии сухого хлористого водорода:

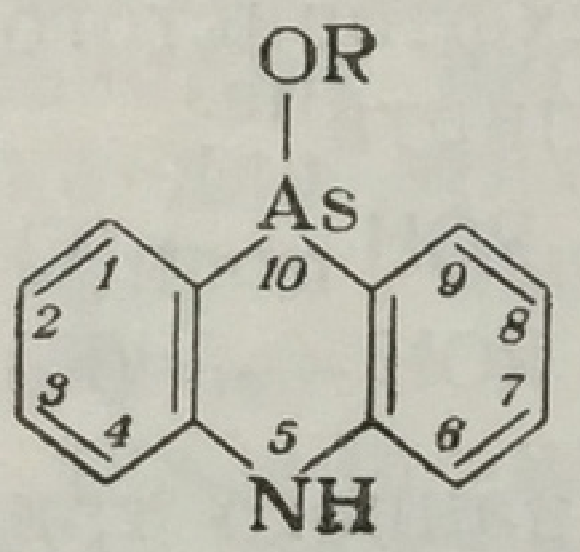
$$2C_6H_5AsH_2 + 4RCHO \longrightarrow V + 2RCH_2OH$$

Полученные эфиры не омылялись водой и разбавленными щелочами при нагревании, окислителями они разлагались на исходные продукты. В спиртовом растворе эфиры присоединяли хлорную медь и платинохлористоводородную кислоту. Реакции с иодистым этилом не наблюдалось.

Изучение парахоров диалкильных эфиров *н*-бутиларсинистой кислоты показало[33], что молекулы имеют параллельное расположение эфирных цепей, как и в случае эфиров мышьяковистой кислоты[69].

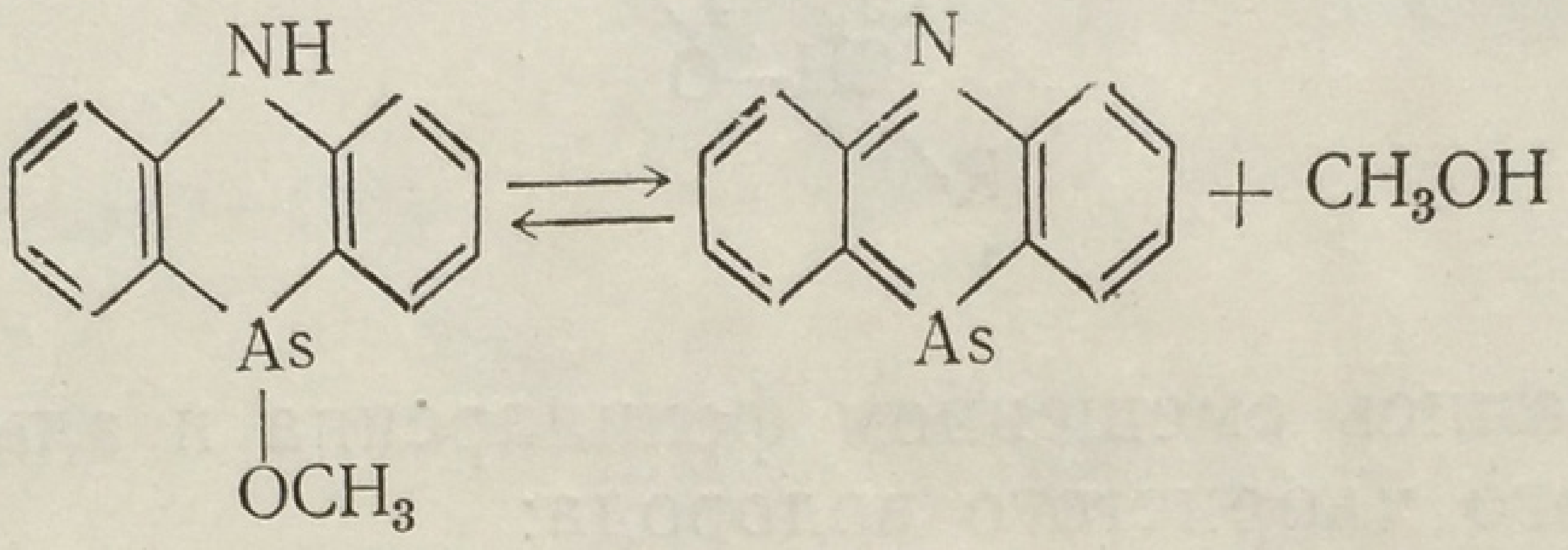
Г. Камай и И. М. Старшов[35] синтезировали ряд алкильных эфиров фенилалкиларсинистых кислот и определили атомную рефракцию мышьяка[87] в них (11,78). Используя эту величину и литературные данные об атомной рефракции мышьяка в третичных арсинах, авторы[83] определили повышение атомной рефракции мышьяка при замене алкоксигруппы у мышьяка на алкил и алкила на арил. В обоих случаях значение рефракции возрастало примерно на 0,7. Величина атомной рефракции мышьяка в алкильных эфирах диалкиларсинистых кислот, определенная позже[34], составляет 11,16, что близко согласуется с предсказанной[88].

Несколько своеобразны по свойствам эфиры 5,10-дигидрофенарсазина[36, 37] (VI) и его 3,4-бензпроизводного[59].



VI

Эфиры дигидрофенарсазина являются кристаллическими веществами с довольно высокой температурой плавления (150—260 °С). Строение этих эфиров (на примере метилового эфира дигидрофенарсазина) благоприятствует протеканию оригинальной обратимой реакции отщепления спирта при нагревании в растворе метилдифениламина и присоединения его на холоду[36].



ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ ЭФИРОВ АРСИНИСТЫХ КИСЛОТ ТИПА $X_2As(OR)$ и $XAs(OR)_2$

(X — галоид, RCOO—, RR′N—, $(RO)_2AsO$—)

Впервые алкоксихлорарсины были синтезированы Мак-Кензи и Вудом[16] из треххлористого мышьяка и этилата натрия. Для синтеза дихлорангидридов алкилмышьяковистых[18] и циклогексилмышьяковистой[108], монохлорангидридов диалкилмышьяковистых[18], дициклогексилмышьяковистой[108] и гликольмышьяковистых[47, 19] кислот использовалось взаимодействие треххлористого мышьяка с соответствующими спиртами при нагревании или в присутствии пиридина. Кроме того, монохлорангидриды диалкил- и гликольмышьяковистых кислот были получены из полных эфиров мышьяковистой кислоты при действии на них ацетилхлорида[18, 49]. Хлорангидриды этиленгликоль-[57] и 3-метоксипропиленгликольмышьяковистой[19, 56] кислот образуются также при нагревании полных эфиров с треххлористым мышьяком.

Хлорангидриды моно- и ди-(2-хлоралкил)-мышьяковистых кислот образуются, по данным М. С. Малиновского[41], наряду с полными эфирами при взаимодействии эпоксисоединений с треххлористым мышьяком. Аналогичные продукты получаются при взаимодействии фенилдихлорарсина с окисью пропилена и эпихлоргидрином[41].

Дифторангидриды алкилмышьяковистых кислот образуются при взаимодействии трехфтористого мышьяка с триалкиларсенатами в присутствии спирта[110]:

$$(RO)_3AsO + AsF_3 + ROH \longrightarrow (F)\,(HO)As(OR)_3 + ROAsF_2$$

$$(RO)_3AsO + 2AsF_3 + ROH \longrightarrow (F_2)\,(HO)As(OR)_2 + 2ROAsF_2$$

При использовании смешанного триалкиларсената $(RO)_2(R'O)\cdot AsO$ на фтор обменивается алкоксигруппа с низшим радикалом.

Наличие активного хлора в хлорангидридах алкил, диалкил- и гликольмышьяковистых кислот позволяет синтезировать из них различные производные эфиров кислот мышьяка. Например, при действии карбоновой кислоты на хлорангидрид диэтилмышьяковистой кислоты в присутствии триэтиламина в толуольном растворе образуются смешанные ангидриды диэтилмышьяковистой и карбоновой кислот[90]:

$$C_6H_5CH_2OOCNHCH_2COOH + ClAs(OC_2H_5)_2 + (C_2H_5)_3N \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5CH_2OOCNHCH_2COOAs(OC_2H_5)_2 + (C_2H_5)_3N \cdot HCl$$

В аналогичных условиях с аминами образуются амидоэфиры[91, 25, 108], со спиртами — полные эфиры мышьяковистой кислоты[47, 49, 63, 108].

Полные эфиры мышьяковистой кислоты образуются также при взаимодействии хлорангидридов алкил- и диалкилмышьяковистых кислот с триалкоксистибинами[92]:

$$(C_2H_5O)_2AsCl + Sb(OC_2H_5)_3 \longrightarrow (C_2H_5O)_3As + ClSb(OC_2H_5)_2$$
$$C_2H_5OAsCl_2 + Sb(OC_2H_5)_3 \longrightarrow (C_2H_5O)_3As + Cl_2SbOC_2H_5$$

Более сложно протекает взаимодействие хлорангидрида диэтилмышьяковистой кислоты с триэтилфосфитом: продуктами реакции являются триэтиларсенит, триэтилфосфат и красный фосфор[92].

Взаимодействие хлорангидрида этиленгликольмышьяковистой кислоты с триэтилфосфитом или натриевой солью диэтилфосфористой кислоты не наблюдалось[63].

Бром- и иодпроизводные почти не изучены. В литературе сообщается лишь об 1,2-бис-(дибромарсокси)-этане[63] ($Br_2AsOCH_2CH_2OAsBr_2$), полученном бромированием полного этиленгликолевого эфира мышьяковистой кислоты бромом в среде четыреххлористого углерода, и об иодангидриде этиленгликольмышьяковистой кислоты[25], выделенном из продуктов реакции диэтиламида этиленгликольмышьяковистой кислоты с иодистым этилом.

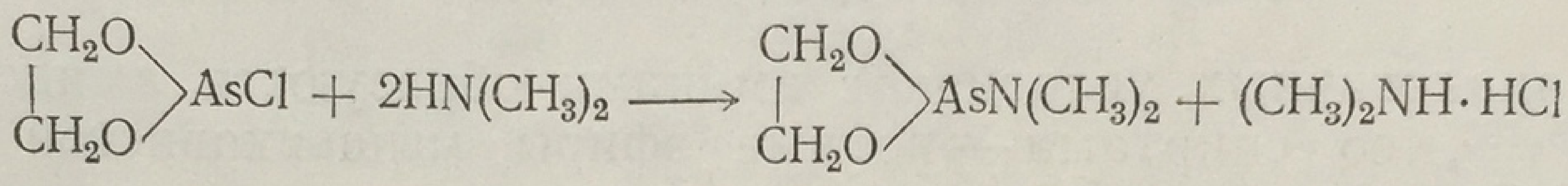
Воган[90] получил смешанные ангидриды диэтилмышьяковистой (а также пирокатехинмышьяковистой) и эфиров карбамидокарбоновых кислот из хлорангидрида диэтилмышьяковистой (или пирокатехинмышьяковистой) кислоты и соответствующей карбоновой кислоты. Позже для этих целей использовалось взаимодействие полных эфиров мышьяковистой кислоты с уксусным ангидридом (см. выше).

Ангидриды уксусной и диалкил- или 3-метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты — бесцветные жидкости с запахом уксусной кислоты. Они, как и полные эфиры мышьяковистой кислоты, омыляются водой и влагой воздуха до трехокиси мышьяка[44, 49].

Анилиды диалкилмышьяковистых кислот были синтезированы[9] взаимодействием дибромарсиланилина с алкоголятами натрия в диэтиловом эфире:

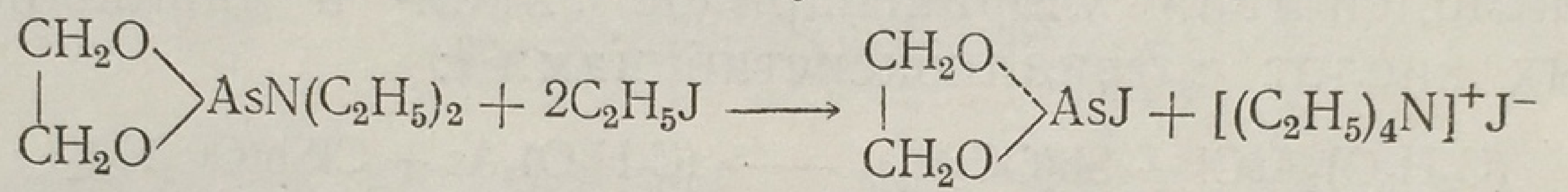
$$C_6H_5NHAsBr_2 + 2NaOCH_3 \longrightarrow C_6H_5NHAs(OCH_3)_2 + 2NaBr$$

Диметил- и диэтиламиды некоторых гликольмышьяковистых кислот получены[25] из хлорангидрида кислоты и вторичного амина; реагенты использовались в молярном соотношении 1 : 2:



$$\left.\begin{matrix}CH_2O\\|\\CH_2O\end{matrix}\right>AsCl + 2HN(CH_3)_2 \longrightarrow \left.\begin{matrix}CH_2O\\|\\CH_2O\end{matrix}\right>AsN(CH_3)_2 + (CH_3)_2NH \cdot HCl$$

Диэтиламид этиленгликольмышьяковистой кислоты реагирует с иодистым этилом по следующей схеме[25]:



$$\left.\begin{matrix}CH_2O\\|\\CH_2O\end{matrix}\right>AsN(C_2H_5)_2 + 2C_2H_5J \longrightarrow \left.\begin{matrix}CH_2O\\|\\CH_2O\end{matrix}\right>AsJ + [(C_2H_5)_4N]^+J^-$$

В той же работе[25] указывается на необходимость проведения синтеза амидоэфиров в токе инертного газа, в частности азота. В противном случае вместо амидоэфиров (или наряду с ними) получаются эфиры пиромышьяковистой кислоты.

ЭФИРЫ КИСЛОТ ПЯТИВАЛЕНТНОГО МЫШЬЯКА

ЭФИРЫ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Крафт[1] синтезировал триэтиларсенат нагреванием мышьяковокислого серебра с иодистым этилом в диэтиловом эфире при 110 °C:

$$3C_2H_5J + (AgO)_3AsO \longrightarrow (C_2H_5O)_3AsO + 3AgJ$$

Для успешного проведения синтеза необходимо применять небольшой избыток серебряной соли и держать температуру ниже 120 °C.

Я. Ф. Комиссаров, А. Я. Малеева и А. С. Сорокоумов[64], получая алкильные эфиры алкиларсиновых кислот, упростили метод Крафта. Они проводили синтез при атмосферном давлении в реакторе с мешалкой в среде бензола или толуола.

Большинство известных эфиров кислот мышьяка высшей валентности получено этим способом. Но наряду с известиями об успешных синтезах появляются сведения о разложении продуктов в процессе синтеза. Так, Михаэлис[12] получил диметиловый эфир фениларсинистой кислоты вместо соответствующего эфира фениларсиновой кислоты. Избегая избытка иодистого метила, А. Михаэлис все же провел успешно синтез диметилового эфира фениларсиновой кислоты. Алкильные эфиры алкилфениларсиновых кислот не удалось синтезировать из соответствующих серебряных солей и галоидных алкилов[93]. Несмотря на то, что серебряную соль вводили в реакционную смесь в избытке, удавалось выделить лишь соответствующий эфир алкилфениларсинистой кислоты.

Эфиры фениларсиновой кислоты образуются также[12] при взаимодействии дихлорангидрида кислоты с алкоголятами натрия. Условия синтеза не приводятся.

Салми, Меривуори и Лааксонен[67] синтезировали эфиры алкиларсиновых кислот непосредственно из кислот и спиртов азеотропной дистилляцией компонентов из бензольной среды.

Я. Ф. Комиссаров, А. Я. Малеева и А. С. Сорокоумов[64] получили эфиры алкиларсиновых кислот из эфиров алкиларсинистых кислот. В качестве окислителя использовалась двуокись селена. Недостатком метода является трудность очистки эфира от селеновых соединений*.

Поэтому иногда отдают предпочтение методу с применением серебряных солей кислот и галоидных алкилов[24]. Окисление эфиров диалкиларсинистых кислот двуокисью селена, по-видимому, протекает так же, как и окисление эфиров алкиларсинистых кислот[53, 54]. Однако выделение полученного вещества перегонкой сопровождается разложением его (см. ниже). В продуктах распада были обнаружены спирты, диалкиларсиновые кислоты, эфиры алкил- и диалкиларсинистых кислот. Выход основного продукта можно повысить, если растворитель при окислении удалять в вакууме без нагревания. Перспективным кажется применение окиси ртути в качестве окислителя вместо двуокиси селена[54].

В последнее время было показано[109], что при взаимодействии брома с триалкиларсенитами в молярном соотношении 1 : 3 с хорошим выходом образуются триалкиларсенаты по схеме:

$$(RO)_3As + Br_2 \longrightarrow (RO)_3AsBr_2$$

$$(RO)_3AsBr_2 + (RO)_3As \longrightarrow (RO)_4AsBr + BrAs(OR)_2$$

$$(RO)_4AsBr \longrightarrow RBr + (RO)_3AsO$$

При прибавлении большого количества брома выход триалкиларсенатов снижается вследствие их дальнейшего окисления. Так, в продуктах реакции триэтиларсената с бромом были обнаружены бромистый этил, этилацетат, бромоформ и мышьяковистый ангидрид.

---

* Н. Н. Мельников и М. С. Рокицкая[70] обнаружили в продукте окисления трифениларсина двуокисью селена примесь селенида трифениларсина $(C_6H_5)_3AsSe$. Вполне возможно, что аналогичные соединения $RAs(Se)(OR')_2$ образуются при окислении двуокисью селена эфиров алкиларсинистых кислот.

Для синтеза несимметричных эфиров мышьяковой кислоты использовалась[109] переэтерификация триалкиларсенатов спиртами. Выход несимметричных эфиров близок к количественному.

При действии сухого аммиака на триэтиларсенат[8] образуется моноамида $NH_2(C_2H_5O)_2AsO$.

Триалкиларсенаты разлагаются фтористым водородом при его пропускании в бензольный раствор эфира[110]:

$$(RO)_3AsO + 6HF \longrightarrow H[AsF_6] + H_2O + 3ROH$$

Из других продуктов взаимодействия удается выделить лишь дифторангидрид диалкилмышьяковой кислоты состава $(F_2)(HO)As(OR)_2$. Более удобным способом для получения моно- и дифторангидридов алкилмышьяковых кислот является взаимодействие полных эфиров с трехфтористым мышьяком в присутствии спирта. Молекулы указанных фторангидридов ассоциированы в неполярных растворителях (бензол). В полярных растворителях (ацетонитрил) они имеют солеобразное строение

$$2(F)(HO)As(OCH_3)_3 \xrightleftharpoons[\text{бензол}]{\text{ацетонитрил}} [As(OH)(OCH_3)_3]^+ + [F_2As(OH)(OCH_3)_3]^-$$

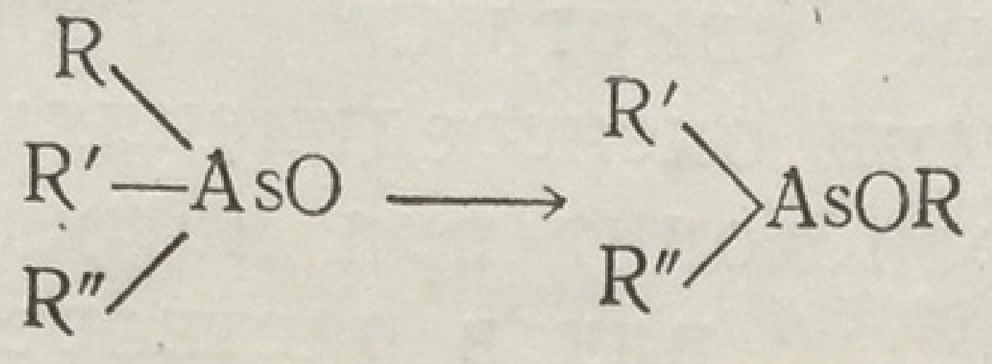
Хлорирование диэтилового эфира фениларсиновой кислоты приводит к образованию дихлорангидрида фениларсиновой кислоты, хлораля и хлористого водорода[12].

Я. Ф. Комиссаров и сотрудники сообщили[42], что эфиры алкиларсиновых кислот при нагревании до температуры порядка 200°C претерпевают изомеризацию, обратную перегруппировке Арбузова для производных фосфора:

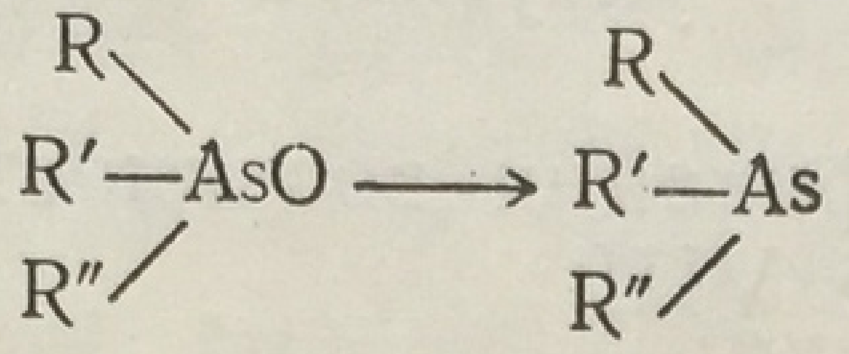
$$RAs(O)(OR')_2 \longrightarrow ROAs(OR')_2$$

Б. А. Арбузов и М. К. Сайкина[95] также выделили продукты изомеризации метилового и этиловых эфиров метил- и этиларсиновой кислот. Термографическое изучение изомеризации показало, что процесс протекает с выделением тепла и с увеличением радикалов начинается при более высокой температуре.

Позже было установлено, что термическое разложение соединений типа $RR'R''AsO$ (R — алкил, R' и R'' — алкил- или алкоксигруппа) происходит по более сложной схеме, в которой наблюдается по крайней мере два направления — изомеризация (А) и восстановление (Б)[52–55]:



(А)

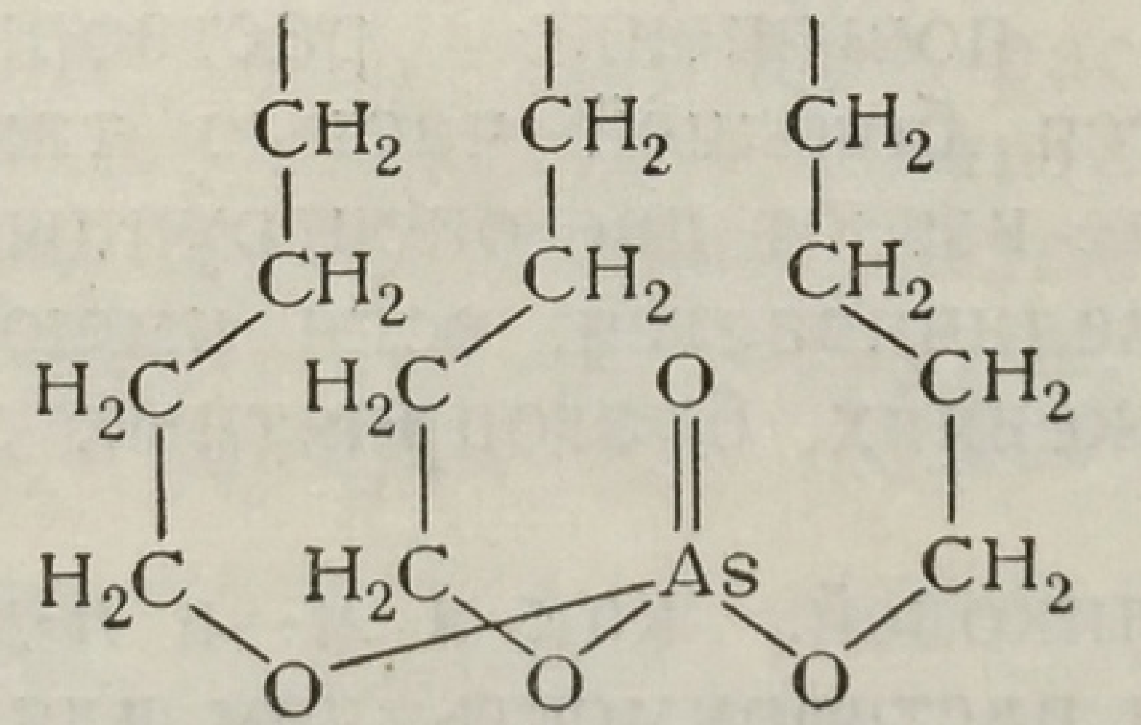


(Б)

Реакция сопровождается осмолением значительной части вещества. В пиролизате присутствуют также спирты и продукты их окисления — альдегиды.

Сравнение поведения эфиров алкил[52]- и диалкиларсиновых[54] кислот при нагревании показывает, что последние разлагаются в более мягких условиях. Возможно, что этим объясняется выделение эфиров фенилалкиларсинистых кислот при синтезе эфиров фенилалкиларсиновых кислот из галоидных алкилов и серебряных солей[93].

К. И. Кузьмин и Г. Камай[69], сравнив найденные экспериментально и вычисленные теоретически парахоры ряда алкильных эфиров мышьяковистой кислоты, пришли к выводу, что в изученных эфирах все три цепи за вторым углеродным атомом расположены параллельно (VII):



VII

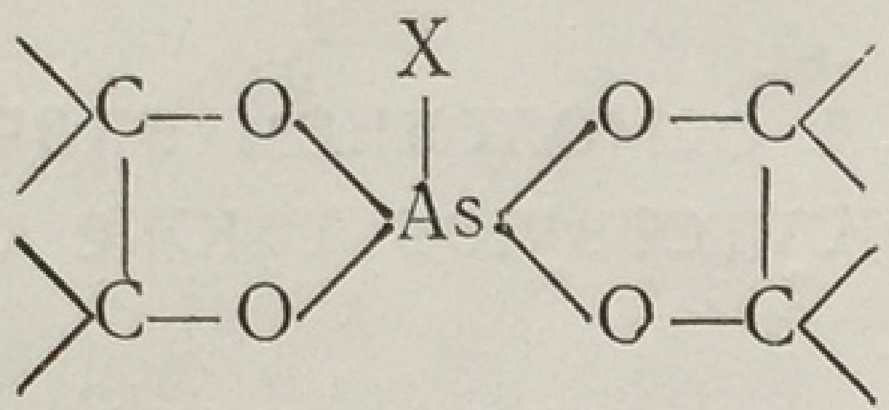
В той же работе из экспериментальных данных вычислена атомная рефракция мышьяка в триалкиларсенатах. Среднее значение AR_D мышьяка оказалось равным 6,97, что значительно ниже аналогичной характеристики мышьяка в алкильных эфирах мышьяковистой кислоты (9,52)[69]. Атомная рефракция мышьяка в эфирах метил- и этиларсиновой кислот[64] несколько выше и составляет 7,36. В эфирах диалкиларсиновых кислот атомная рефракция мышьяка[53, 54] равна 8,19.

ЭФИРЫ ДВУХАТОМНЫХ СПИРТОВ

Этерификация мышьяковой и алкил(или арил)арсиновых кислот α-двухатомными спиртами[39] происходит значительно легче, чем одноатомными оксисоединениями.

Взаимодействие происходит при нагревании смеси компонент без растворителя[96, 101] или в растворе метилового и этилового спиртов[96], ацетона[96], уксусного ангидрида[67], уксусной кислоты[39, 96, 97].

В результате этерификации возникает, как правило, спироциклическое соединение VIII


VIII

(X — алкил, арил или оксигруппа), образовавшееся в результате взаимодействия одной молекулы кислоты с двумя молекулами диола.

Энглунд исследовал зависимость равновесия этерификации от строения спирта. Для этого он определял повышение растворимости (за счет образования эфира) кислот мышьяка в уксусной кислоте в присутствии спиртов[39].

На основании результатов таких определений для мышьяковой и арсонуксусной кислот и мышьяковистого ангидрида Энглунд приходит к следующим выводам[39, 72].

1. Значительное повышение растворимости соединений мышьяка вызывается большей частью такими органическими веществами, которые имеют две оксигруппы в α- или орто-положениях. Эффект увеличивается, если имеются три или четыре оксигруппы в положениях, благоприятных для образования пятичленного кольца.

2. В случае β-гликолей, как и *м*- и *п*-диоксибензолов, наблюдается меньшая растворимость, чем для α- и *о*-производных. По-видимому, тенденция к образованию шести- и семичленного циклов выражается слабее.

3. Стереоизомеры спиртов (рацемические и оптически активные формы, мезоформы, *цис*- и *транс*-изомеры циклических диолов), имеющие отличие в пространственном расположении оксигрупп, имеют различную растворимость.

4. При введении заместителя в молекулу спирта растворимость изменяется; замещение водорода на алкил увеличивает растворимость. Влияние карбонильной или карбоксильной групп на растворимость мало.

Диэтиленгликольмышьяковая кислота была получена также путем окисления этиленгликолевого эфира мышьяковистой кислоты[63] бромом.

Спироциклические эфиры мышьяковой и арсиновых кислот являются большей частью бесцветными кристаллическими веществами и легко омыляются водой. Гидролиз ускоряется нагреванием или прибавлением минеральной кислоты[96]. Эфиры мышьяковой кислоты (VIII, X=OH) ведут себя с органическими основаниями как одноосновные кислоты[96]. Пирокатехиновый эфир реагирует также с катионами металлов, образуя нерастворимые в воде соли[99, 100, 102]. Этот эфир довольно трудно омыляется водой[102]; более того, он возникает при смешении горячих концентрированных растворов пирокатехина и мышьяковой кислоты или растворов пирокатехина и арсенатов щелочных металлов (в последнем случае — в виде соли)[99]. Эфир оказался рацемической смесью, которую удалось разделить через цинхониновую соль на оптические антиподы[100].

Аналогичными свойствами обладает также дипирокатехинмышьяковистая кислота[103].

ПРИМЕРЫ СИНТЕЗОВ ЭФИРОВ КИСЛОТ МЫШЬЯКА

ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ФЕНИЛАРСИНИСТОЙ КИСЛОТЫ[14]

К метилату натрия, полученному из 6,4 *г* металлического натрия и суспендированному в сухом диэтиловом эфире, прибавляют по каплям 34,9 *г* фенилдихлорарсина. Смесь нагревают 2 *ч* на водяной бане. На следующий день раствор декантируют, растворитель отгоняют. Осадок после декантации несколько раз промывают отогнанным растворителем. Затем диэтиловый эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Выход — 16,9 *г* (50,4%). т. кип. 119—120 °С при 13 *мм рт. ст.*, d_0^{17} 1,5417, n_D^{18} 1,6085.

ДИПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР ЭТИЛМЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТЫ[49]

К смеси 19 *г* абсолютного пропилового спирта, 25 *г* безводного пиридина и 250 *мл* сухого диэтилового эфира при охлаждении приливают по каплям 30 *г* дихлорангидрида этилмышьяковистой кислоты. Осадок отфильтровывают и промывают диэтиловым эфиром. Из объединенных фильтратов растворитель отгоняют. При перегонке остатка получают 21,1 *г* (31,9%) дипропилового эфира этилмышьяковистой кислоты с т. кип. 92—93 °С при 19 *мм рт. ст.*, d_4^{20} 1,1325, n_D^{20} 1,4423.

МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР МЕТИЛФЕНИЛАРСИНИСТОЙ КИСЛОТЫ[35]

В колбу с насадкой, наполненной безводным сульфатом меди, и обратным холодильником помещают 33 *г* бис-(метилфениларсил)-оксида и 18 *мл* метанола. Содержимое колбы нагревают 3 *ч* на металлической бане при 100—120 °С. При перегонке получают продукт с выходом 24% от теоретического. Т. кип. эфира 95—96 °С при 17 *мм рт. ст.*, d_0^{20} 1,2975, n_D^{20} 1,5628.

ДИАЛЛИЛОВЫЙ ЭФИР ЭТИЛАРСИНИСТОЙ КИСЛОТЫ[6]

Смесь 30,7 *г* диэтилового эфира этиларсинистой кислоты и 41,0 *г* аллилового спирта нагревают в колбе с насадкой Видмера 10 *ч* при температуре бани 110—120 °С. Затем отгоняют 32,1 *г* вещества с т. кип. 72—77 °С при 10 *мм рт. ст.* При повторной перегонке получают 28,9 *г* (83,7%) диаллилового эфира этиларсинистой кислоты с т. кип. 77—79 °С при 11 *мм рт. ст.*, d_4^{20} 1,1741, n_D^{20} 1,4762.

ХЛОРАНГИДРИД ДИБУТИЛМЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТЫ[18]

20 *г* трибутиларсенита и 5,5 *г* ацетилхлорида нагревают 6 *ч* с обратным холодильником на масляной бане. При перегонке реакционной смеси получают 17,1 *г* (98,2%) продукта с т. кип. 110—112 °С (10 *мм рт. ст.*), d_4^{20} 1,2116, n_D^{20} 1,4640.

ДИМЕТИЛАМИД ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТЫ[25]

К раствору 26,4 *г* свежеперегнанного диметиламина в 100 *мл* сухого бензола при перемешивании и охлаждении снегом приливают по каплям раствор 50 *г* хлорангидрида этиленгликольмышьяковистой кислоты в 100 *мл* бензола. Солянокислый диметиламин отделяют центрифугированием. Из фильтрата отгоняют бензол; из остатка при перегонке выделяют 13,9 *г* (26,7%) диметиламида этиленгликольмышьяковистой кислоты с т. кип. 101—102 °С при 55 *мм рт. ст.*, d_4^{20} 1,4643, n_D^{20} 1,5030. Фракция с т. кип. 172—175 °С при 18 *мм рт. ст.* являлась этиленгликолевым эфиром пиромышьяковистой кислоты.

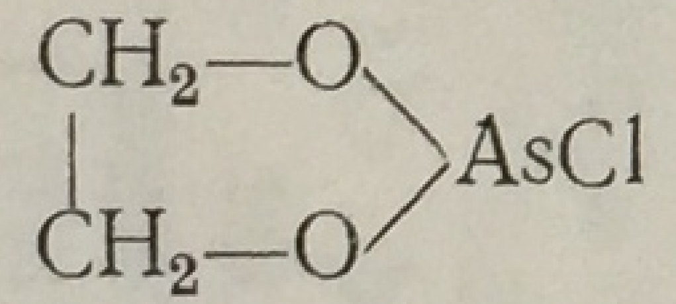
ТРИМЕТИЛАРСЕНАТ[94]

Смесь из 46 *г* мелкорастертого арсената серебра, 43 *г* свежеперегнанного иодистого метила и 100 *мл* сухого бензола нагревают и энергично перемешивают в течение 3 *ч*. На это время реакционную смесь защищают от света черной бумагой. Затем осадок отфильтровывают и трижды промывают бензолом. Бензол из фильтрата отгоняют. При перегонке остатка получают 6,7 г (36,7%) триметиларсената с т. кип. 97—99 °C при 13 *мм рт. ст.*, d^{20}_{40} 1,5572, n^{2}_{D} 1,4367.

ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ПРОПИЛАРСИНОВОЙ КИСЛОТЫ[52]

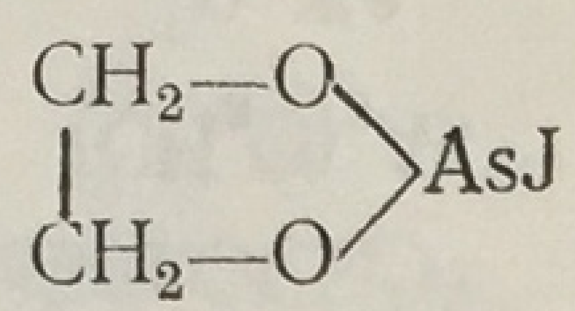
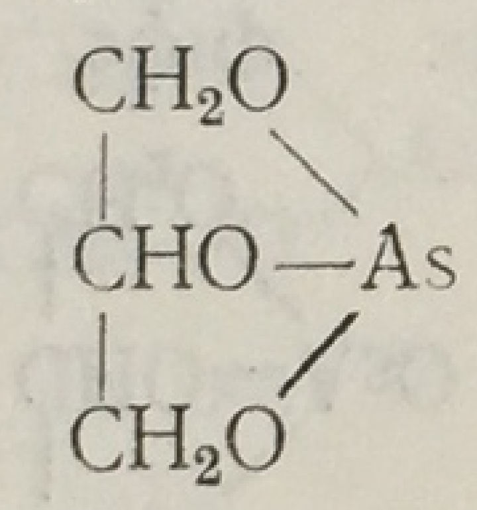
В колбу с обратным холодильником помещают 12,2 г двуокиси селена и 400 *мл* сухого бензола. К нагретой до кипения смеси прибавляют 39,0 г диэтилового эфира пропиларсинистой кислоты. После нагревания в течение 3 *ч* содержимое колбы охлаждают, выделившийся селен отфильтровывают, растворитель из фильтрата отгоняют. В результате двухкратной вакуум-перегонки получают 23,38 г (53,3%) диэтилового эфира пропиларсиновой кислоты с т. кип. 120,5—122,5 °C при 10 *мм рт. ст.*, d_4^{20} 1,2460, n^{20}_{D} 1,4519.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ЭФИРОВ КИСЛОТ МЫШЬЯКА

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
C_1					
CH_3OF_2As	Дифторангидрид метилмышьяковистой кислоты CH_3OAsF_2	Триметиларсенат, трехфтористый мышьяк, спирт	Смешение	—	*110*
C_2					
$C_2H_4OCl_3As$	Дихлорангидрид 2-хлорэтилмышьяковистой кислоты $ClCH_2CH_2OAsCl_2$	Треххлористый мышьяк, окись этилена	Выдерживают 15 суток при комнатной температуре	5,3	*41*
$C_2H_4O_2ClAs$	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты  $\begin{matrix}CH_2-O\\ \vert\\ CH_2-O\end{matrix}\!\!>AsCl$	Треххлористый мышьяк, этиленгликоль	Пиридин, диэтиловый эфир, нагревание 1 *ч*	66,2	*63*, *57*, *47*
»	То же	Этиленгликолевый эфир мышьяковистой кислоты, треххлористый мышьяк	Нагревание 0,5 *ч*	—	*63*
$C_2H_4O_2Br_4As_2$	Тетрабромангидрид этиленгликольдимышьяковистой кислоты $Br_2AsOCH_2CH_2OAsBr_2$	Этиленгликолевый эфир мышьяковистой кислоты, бром	Четыреххлористый углерод, охлаждение	39,2	*63*, *47*

3*

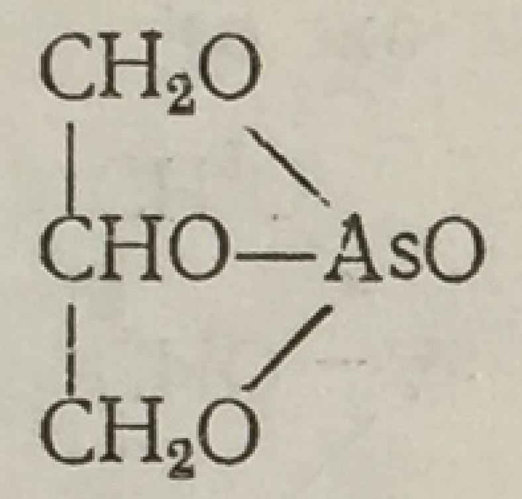
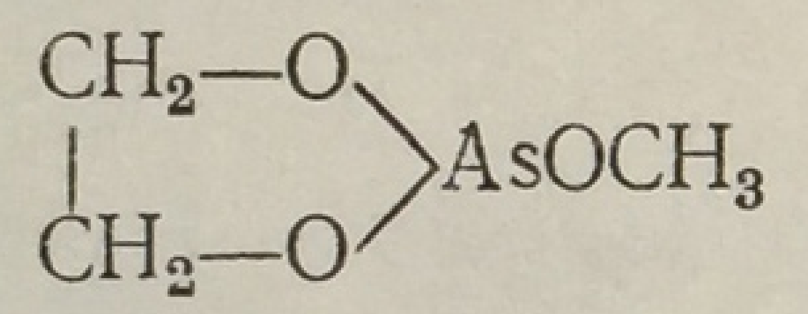
$C_2H_4O_2JAs$	Иодангидрид этиленгликольмышьяко-	Диэтиламид этиленгли-	Диэтиловый эфир, охла-	—	25

3* $C_2H_4O_2JAs$	Иодангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты 	Диэтиламид этиленгликольмышьяковистой кислоты, иодистый этил	Диэтиловый эфир, охлаждение	—	25
$C_2H_5OCl_2As$	Дихлорангидрид этилмышьяковистой кислоты $C_2H_5OAsCl_2$	Треххлористый мышьяк, этанол	Кипячение 5 *ч.*	73	18
»	То же	Треххлористый мышьяк, этилат натрия	—	59	16
$C_2H_5OF_2As$	Дифторангидрид этилмышьяковистой кислоты $C_2H_5OAsF_2$	Триэтиларсенат, трехфтористый мышьяк, спирт	Смешение	—	110
C_3					
$C_3H_5O_3As$	а) Глицериларсенит 	Триацетат мышьяка, глицерин	—	—	74
»	То же	Мышьяковистый ангидрид, глицерин	Сульфат меди, нагревание	—	40
»	б) То же*	То же	Толуол, кипячение 8 *ч*	—	75

---

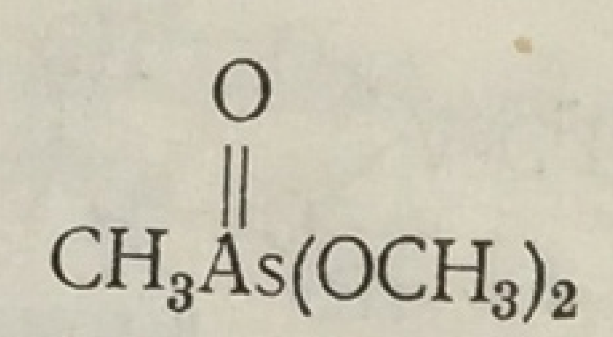
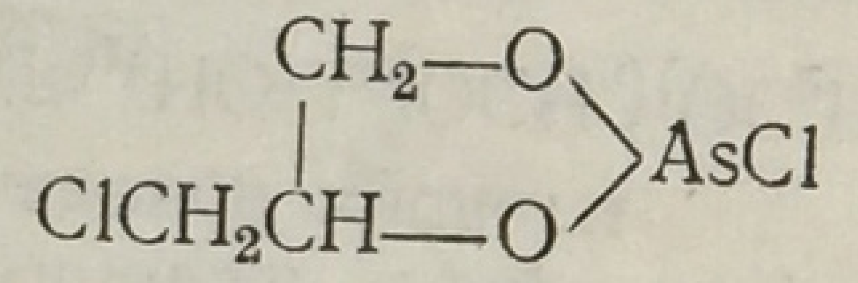
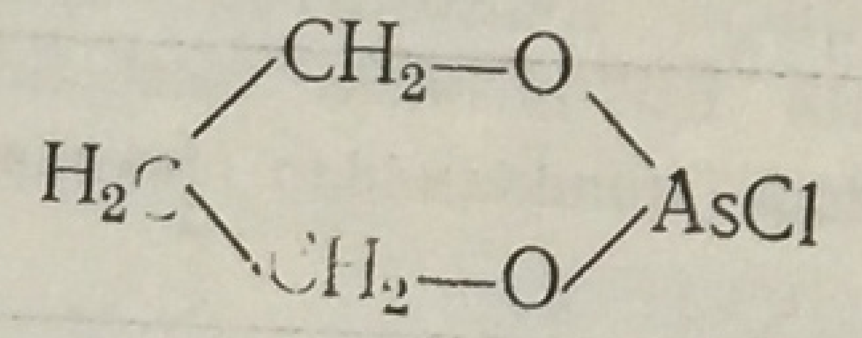
* Соединения а) и б) имеют различные свойства.

Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_3H_5O_4As$	Глицериларсенат* 	Мышьяковая кислота, глицерин	150 °C, 20 *мм рт. ст.*	—	*101*
$C_3H_7O_3As$	Метиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, метанол	Пиридин, диэтиловый эфир, нагревание 1 *ч*	44,0	*47*, *63*
C_3H_9OAs	Метиловый эфир диметиларсинистой кислоты $(CH_3)_2AsOCH_3$	Диметилиодарсин, метилат натрия	Ксилол, кипячение 4 *ч*	—	*65*
$C_3H_9O_2As$	Диметиловый эфир метиларсинистой кислоты $CH_3As(OCH_3)_2$	Метилдииодарсин, метанол	Пиридин, диэтиловый эфир, 1 *ч*	76	*26*
»	То же	Метилдихлорарсин, метилат натрия	Метанол	15	*64*, *43*
$C_3H_9O_3As$	Триметиларсенит $(CH_3O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, метанол	Сульфат меди, нагревание	33,8	*29*, *69*, *28*
»	То же	Диметиловый эфир метиларсиновой кислоты	Нагревание	—	*42*, *95*
»	»	Треххлористый мышьяк, метилат натрия	—	—	*8*

«	Диметиловый эфир метиларсиновой кислоты O	Метиларсенат серебра, иодистый метил	Нагревание	55	*64*, *95*

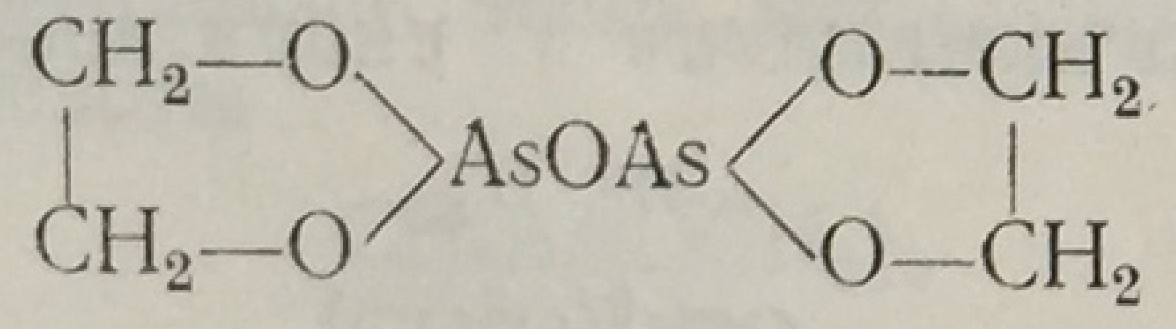
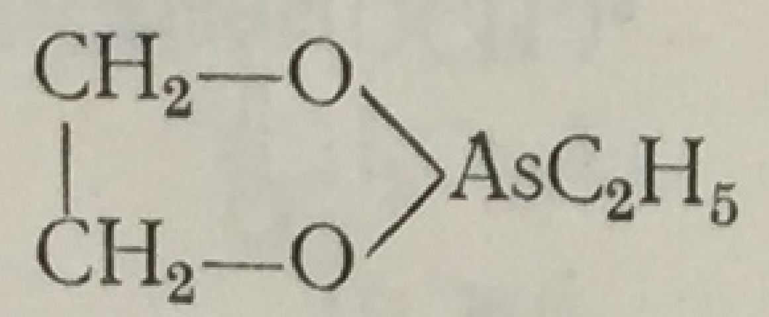
		тиларсиновой кислоты			
»	»	Трехлористый мышьяк, метилат натрия	—	—	8

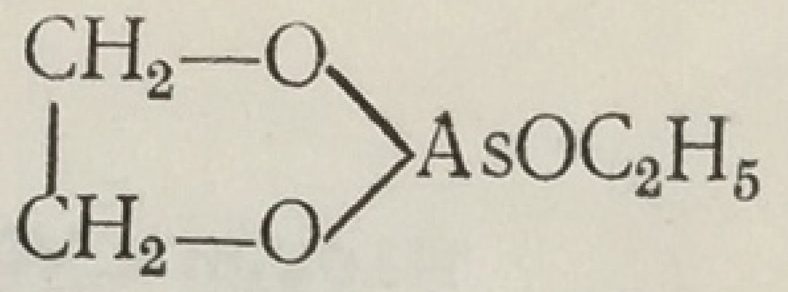
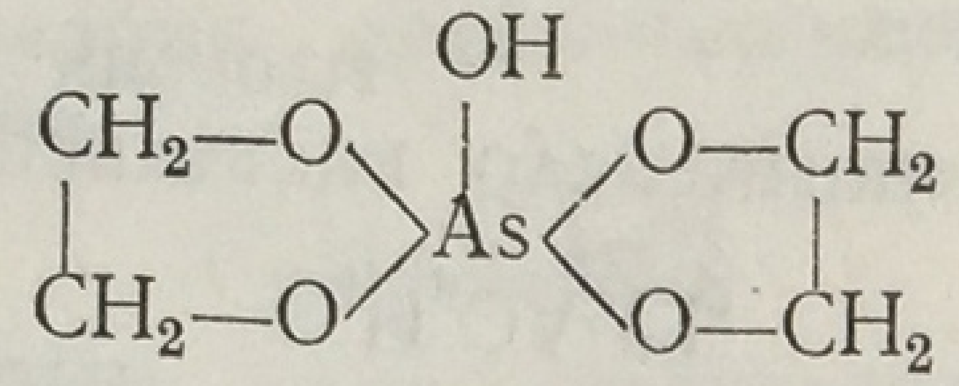
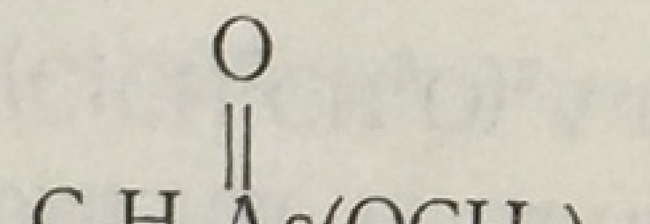
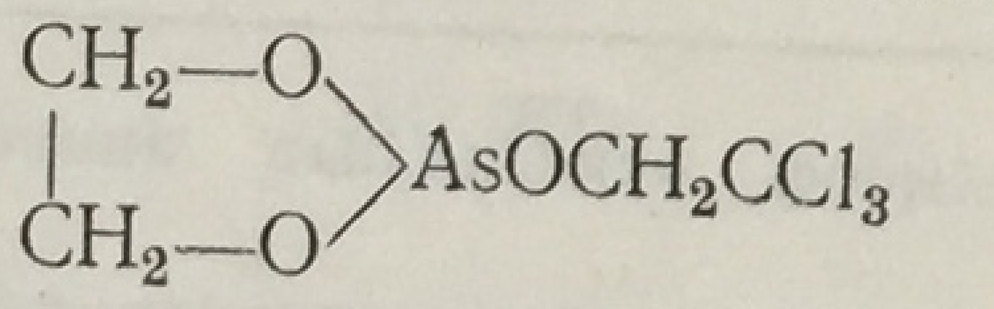
«	Диметиловый эфир метиларсиновой кислоты  $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{As}}(OCH_3)_2$	Метиларсенат серебра, иодистый метил	Нагревание	55	64, 95
$C_3H_9O_4As$	Триметиларсенат $(CH_3O)_3AsO$	Арсенат серебра, иодистый метил	Бензол, нагревание 3 *ч*	36,7	94, 8, 69
»	То же	Триметиларсенит, бром	Охлаждение	—	109
$C_3H_5OCl_2As$	Дихлорангидрид аллилмышьяковистой кислоты $CH_2{=}CHCH_2OAsCl_2$	Триаллиларсенит, хлористый ацетил	Нагревание при 100 °С, 4 *ч*	16,5	6
$C_3H_5OCl_4As$	Дихлорангидрид 1,3-дихлоризопропилмышьяковистой кислоты $(ClCH_2)_2CHOAsCl_2$	Трехлористый мышьяк, эпихлоргидрин	Выдерживают 10 суток при комнатной температуре	12,1	41
$C_3H_5O_2Cl_2As$	Хлорангидрид 3-хлорпропан-1,2-диолмышьяковистой кислоты 	Трехлористый мышьяк, 3-хлорпропан-1,2-диол	Нагревание	40,0	19
»	То же	То же	Пиридин, диэтиловый эфир	—	56
$C_3H_6O_2ClAs$	Хлорангидрид пропиленгликоль-1,3-мышьяковистой кислоты 	Трехлористый мышьяк, пропиленгликоль-1,3	Пиридин, диэтиловый эфир, нагревание 1 *ч*	25,7	19, 56

---

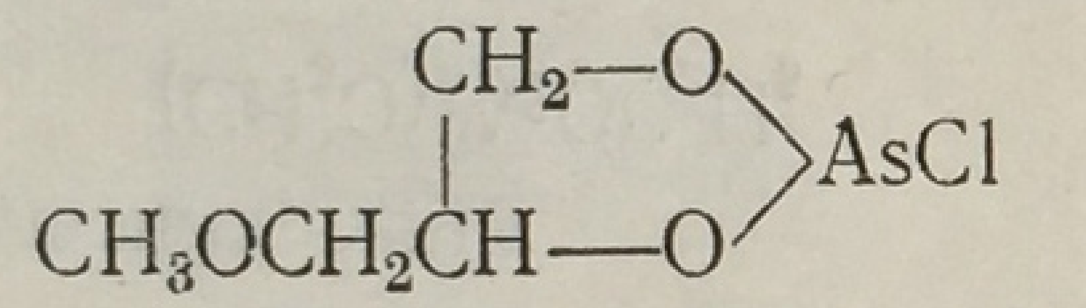
* С одной молекулой кристаллизационной воды.

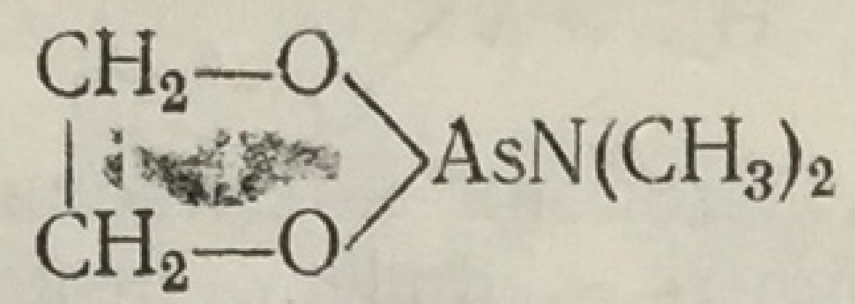
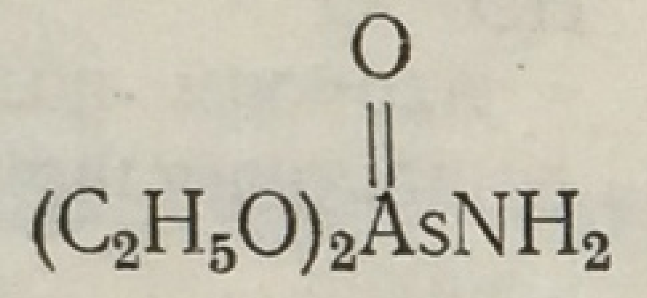
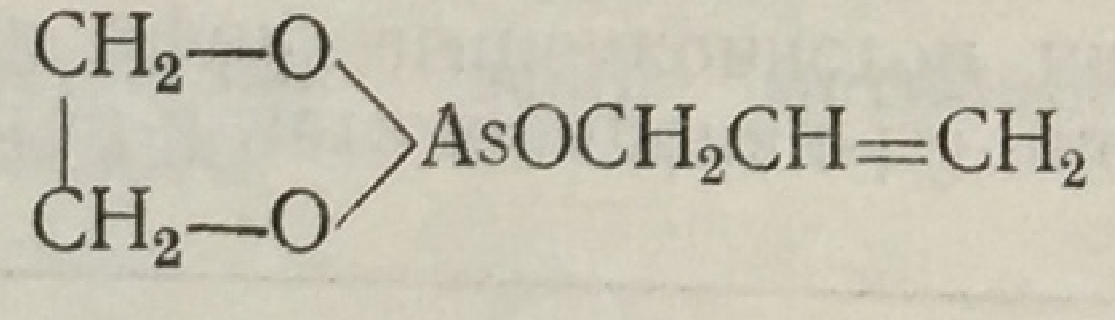
Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_3H_7OF_2As$	Дифторангидрид пропилмышьяковистой кислоты $C_3H_7OAsF_2$	Трипропиларсенат, трехфтористый мышьяк, спирт	Смешение	—	*110*
$C_3H_9O_3F_2As$	Метилэтиловый эфир гидроксифтормышьяковой кислоты $(F)_2(HO)As(OCH_3)(OC_2H_5)$	Триметиларсенат, трехфтористый мышьяк, этанол	То же	—	*110*
$C_3H_{10}O_4FAs$	Триметиловый эфир гидроксифтормышьяковой кислоты $(F)(HO)As(OCH_3)_3$	Триметиларсенат, трехфтористый мышьяк, метанол	»	—	*110*
C_4					
$C_4H_8O_5As_2$	Диэтиленгликолевый эфир пиромышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, диметиламин	Бензол	—	*25*
$C_4H_9O_2As$	Этиленгликолевый эфир этиларсинистой кислоты 	—	—	78,5	*30*
$C_4H_9O_3As$	Этиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, этанол	Пиридин, диэтиловый эфир, нагревание 1 *ч*	51,3	*47, 63*

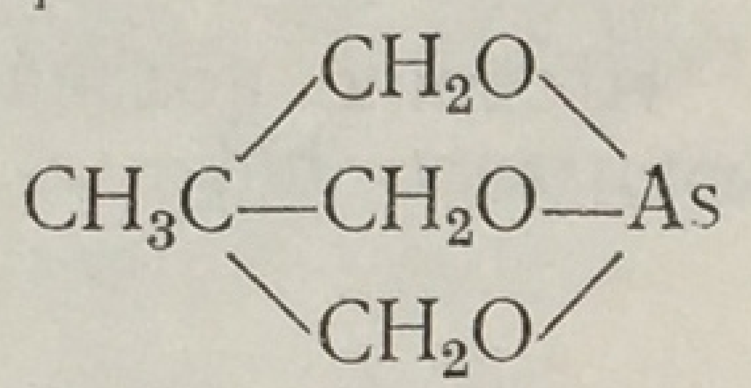
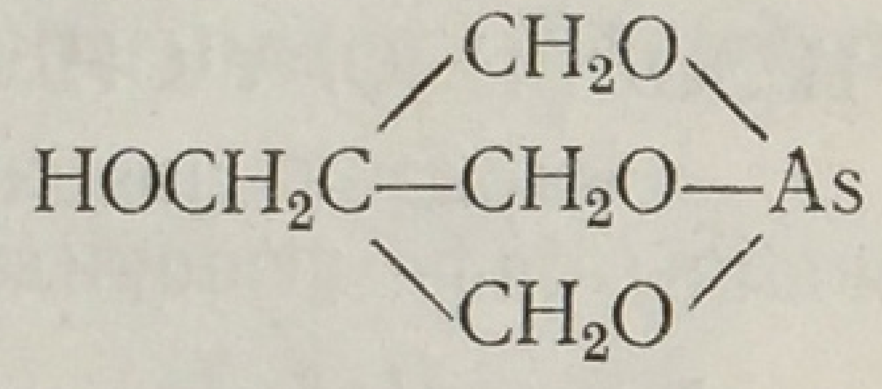
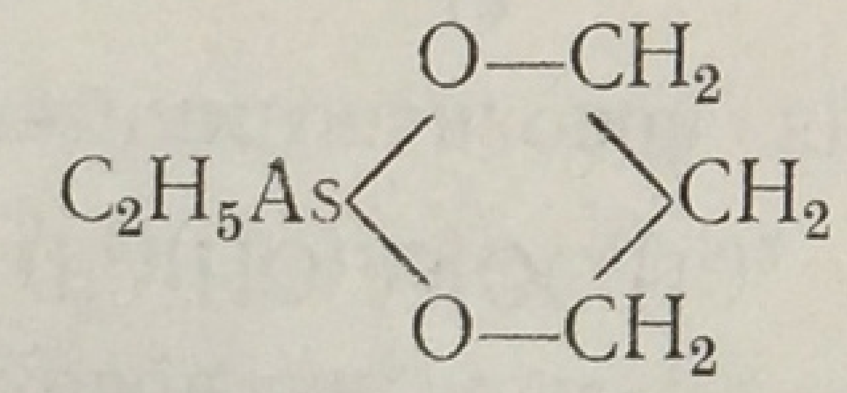
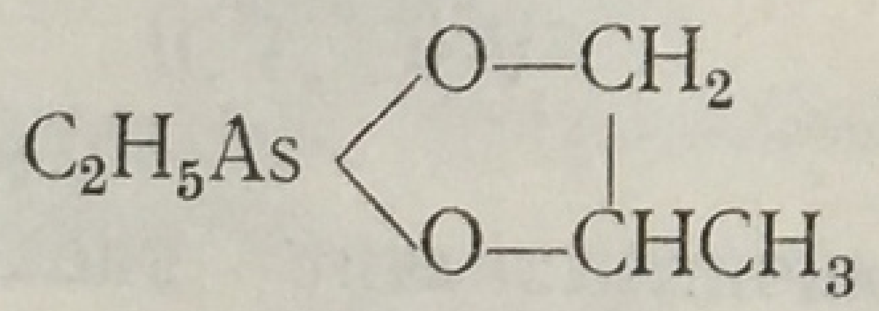
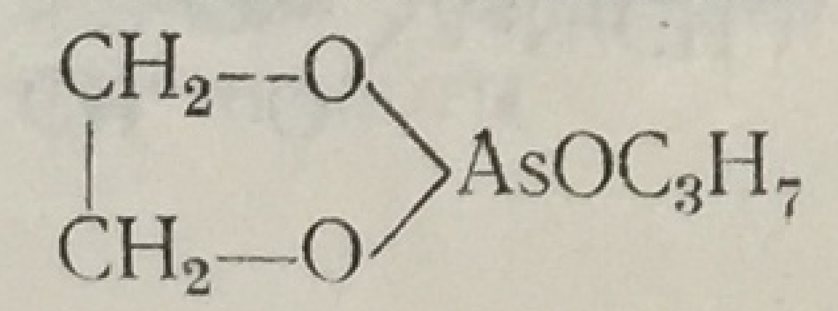
					
$C_4H_9O_5As$	Диэтиленгликолевый эфир мышьяковой кислоты 	Мышьяковая кислота, этиленгликоль	Нагревание	—	96, 73
»	То же	Этиленгликолевый эфир мышьяковистой кислоты, бром	Четыреххлористый углерод, охлаждение	—	63, 47
$C_4H_{11}O_2As$	Диметиловый эфир этиларсинистой кислоты $C_2H_5As(OCH_3)_2$	Этилдихлорарсин, метилат натрия	Метанол	37	64, 43
$C_4H_{11}O_3As$	Диметилэтиларсенит $(CH_3O)_2AsOC_2H_5$	Диметиловый эфир этиларсиновой кислоты	Нагревание	—	42
»	Диметиловый эфир этиларсиновой кислоты  $C_2H_5\overset{O}{\overset{\parallel}{As}}(OCH_3)_2$	Этилдихлорарсин, метилат натрия, двуокись селена	Метанол	44	64
$C_4H_{11}O_4As$	Диметилэтиларсенат $(CH_3O)_2(C_2H_5O)AsO$	Триэтиларсенат, метанол	Серная кислота, кипячение 4—6 ч	~100	109
$C_4H_6O_3Cl_3As$	2,2,2-Трихлорэтиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты 	Аллиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты, 2,2,2-трихлорэтанол	Отгонка аллилового спирта	70,1	45

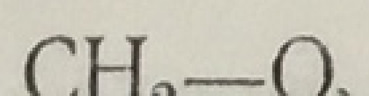
Продолжение

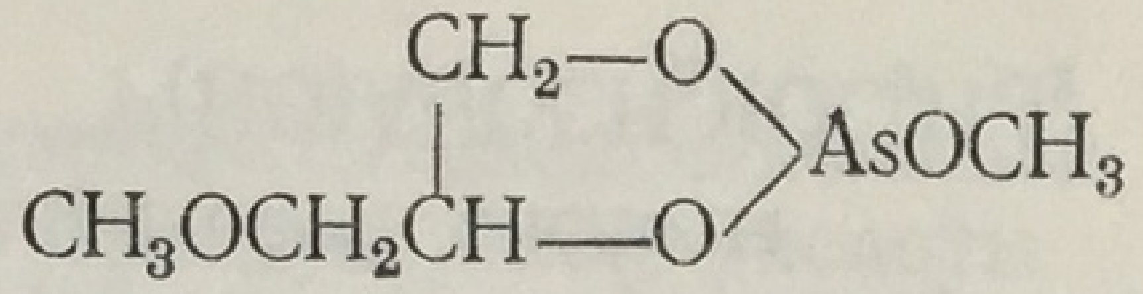
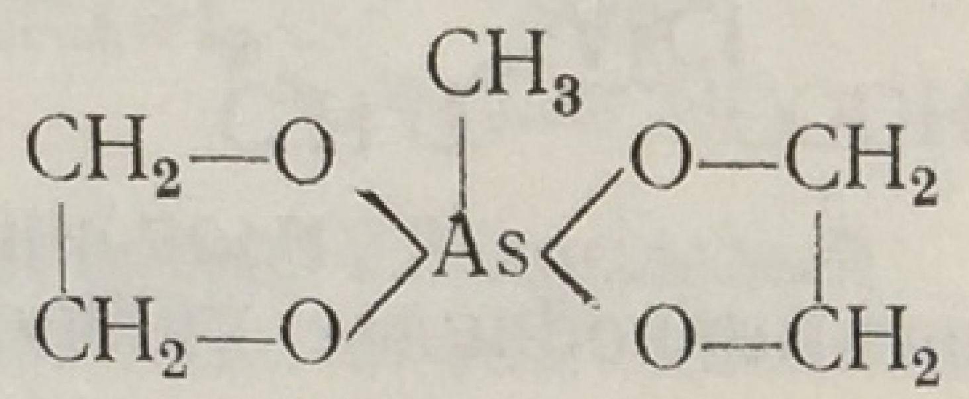
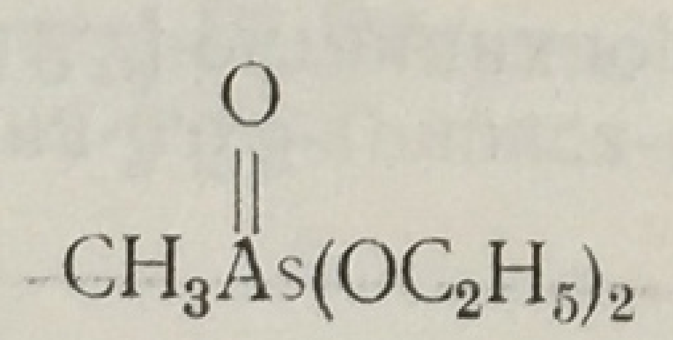
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_4H_8O_2ClAs$	Диметиловый эфир 2-хлорвиниларсинистой кислоты $ClCH{=}CHAs(OCH_3)_2$	2-Хлорвинилдихлорарсин, метилат натрия	—	—	*43*
$C_4H_8O_2Cl_3As$	Хлорангидрид 2,2′-дихлордиэтилмышьяковистой кислоты $(ClCH_2CH_2O)_2AsCl$	Треххлористый мышьяк, окись этилена	Выдерживают 15 суток	7,9	*41*
$C_4H_8O_3ClAs$	Хлорангидрид метоксипропан-1,2-диолмышьяковистой кислоты 	Треххлористый мышьяк, 3-метоксипропан-1,2-диол	Пиридин, диэтиловый эфир, нагревание 1 *ч*	66,3	*19*, *56*
»	То же	То же	Нагревание	69,4	*19*
»	»	Гексиловый эфир 3-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты, хлористый ацетил	—	73,4	*44*
$C_4H_9OCl_2As$	Дихлорангидрид бутилмышьяковистой кислоты $C_4H_9OAsCl_2$	Треххлористый мышьяк, бутанол	Кипячение 6 *ч*	—	*18*
$C_4H_9OF_2As$	Дифторангидрид бутилмышьяковистой кислоты $C_4H_9OAsF_2$	Трибутиларсенат, трехфтористый мышьяк, спирт	Смешение	—	*110*
$C_4H_{10}O_2NAs$	Диметиламид этиленгликольмышьяковистой кислоты	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, диметиламин	Бензол	26,7	*25*

					
$C_4H_{10}O_2ClAs$	Хлорангидрид диэтилмышьяковистой кислоты $(C_2H_5O)_2AsCl$	Треххлористый мышьяк, этилат натрия	—	69	16
$C_4H_{11}O_3F_2As$	Диэтиловый эфир гидроксидифтормышьяковой кислоты $(F_2)(HO)As(OC_2H_5)_2$	Триэтиларсенат, трехфтористый мышьяк, этанол	Смешение	—	110
$C_4H_{12}O_3NAs$	Амид диэтилмышьяковой кислоты  $(C_2H_5O)_2\overset{O}{\overset{\Vert}{As}}NH_2$	Триэтиларсенат, аммиак	—	—	8
$C_4H_{12}O_4FAs$	Диметилэтиловый эфир гидроксифтормышьяковой кислоты $(F)(HO)As(OCH_3)_2(OC_2H_5)$	Триметиларсенат, трехфтористый мышьяк, этанол	Смешение	—	110
C_5					
$C_5H_9O_3As$	Аллиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, аллиловый спирт	Пиридин, диэтиловый эфир	51,45	6
»	То же	Этиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты, аллиловый спирт	Кипячение 2 *ч*	31,8	6

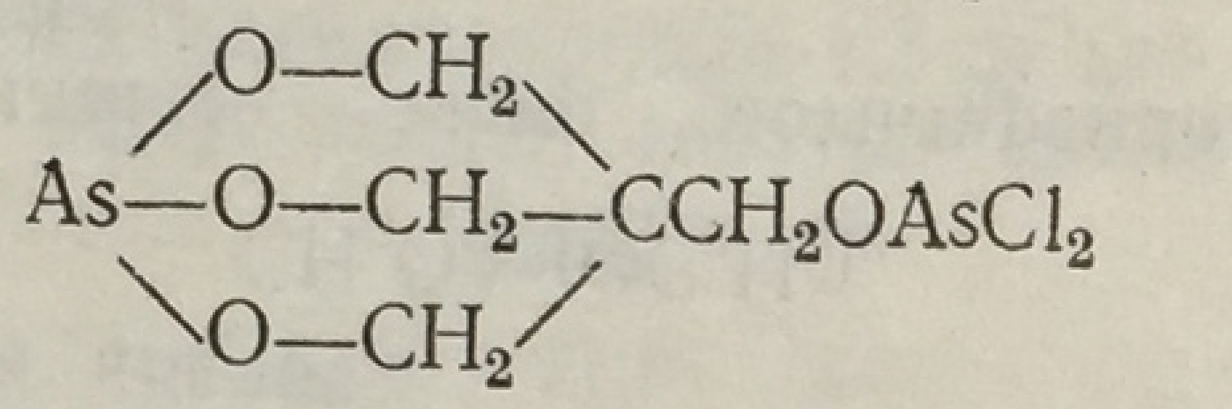
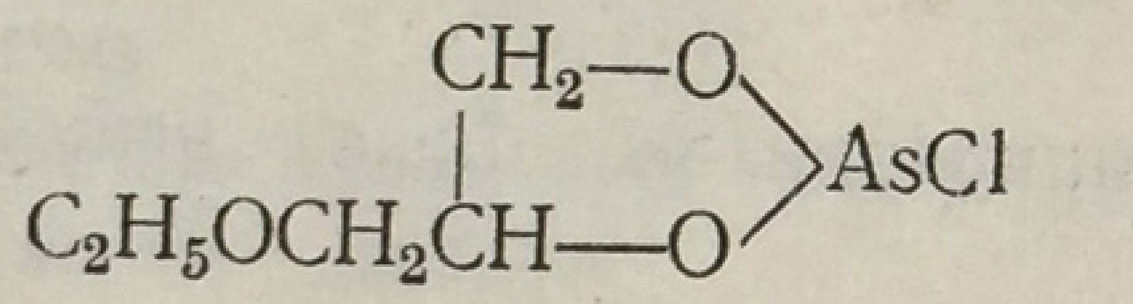
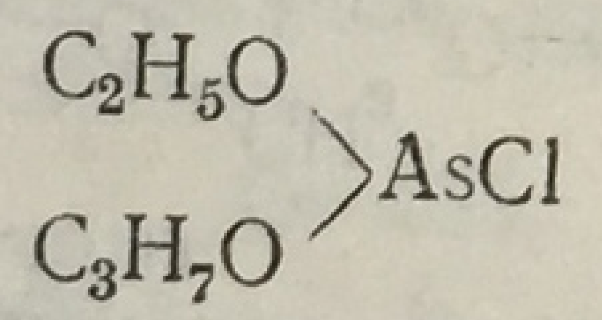
Продолжение

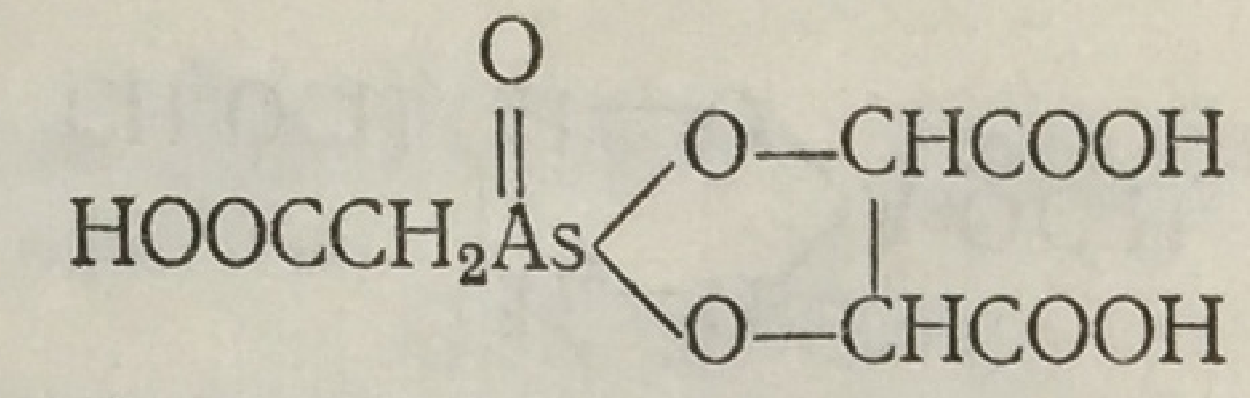
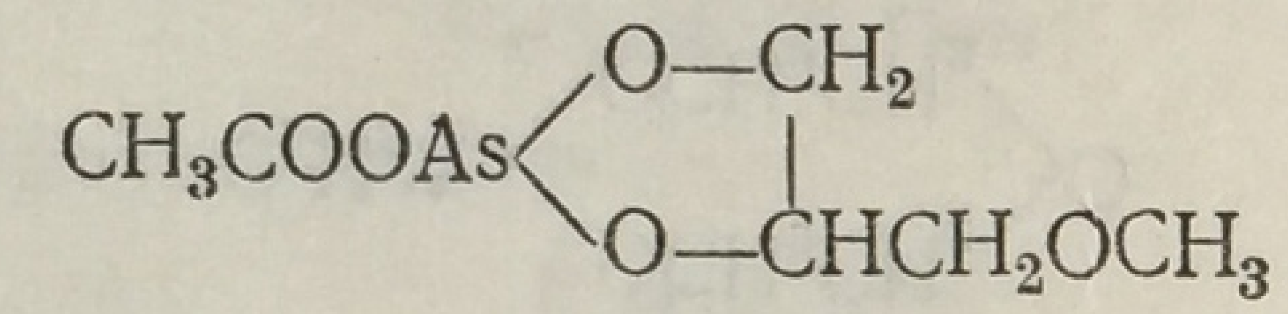
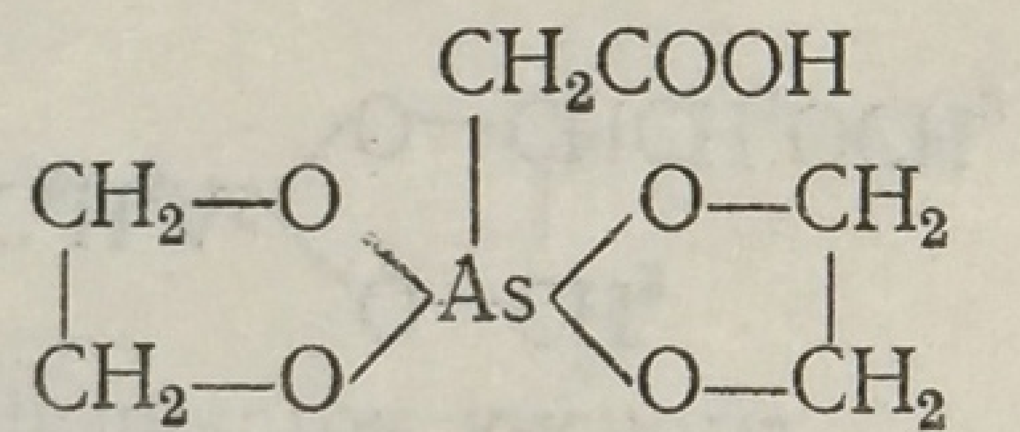
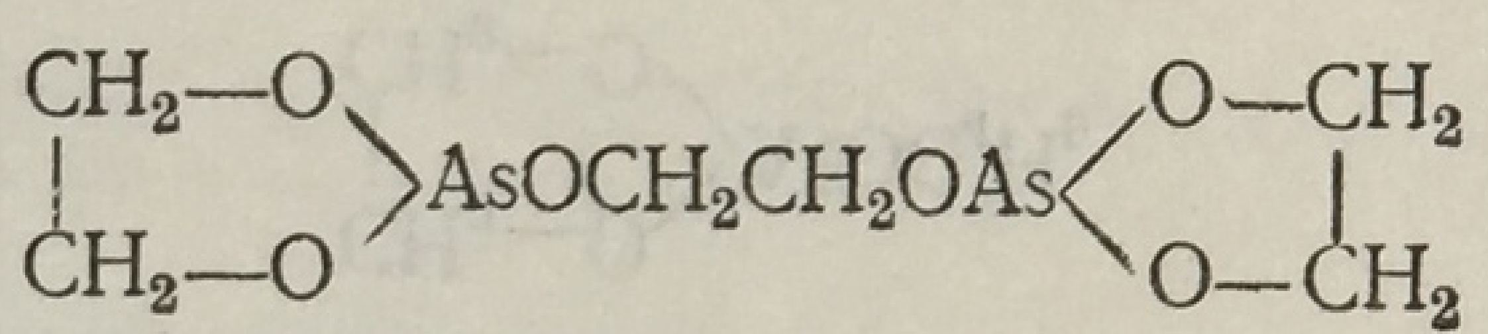
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_5H_9O_3As$	2-Метил-2-метилолпропан-1,3-диоловый эфир мышьяковистой кислоты 	Треххлористый мышьяк 2-метил-2-оксиметилпропандиол-1,3	Пиридин, тетрагидрофуран	38	*76*
$C_5H_9O_4As$	Пентаэритритовый эфир мышьяковистой кислоты 	Мышьяковистый ангидрид, пентаэритрит	Нагревание, отгонка воды	93	*46, 72, 73*
$C_5H_{11}O_2As$	1,3-Пропиленгликолевый эфир этиларсинистой кислоты 	Этиларсиноксид, 1,3-пропиленгликоль	Нагревание	57,5	*30*
»	1,2-Пропиленгликолевый эфир этиларсинистой кислоты 	—	—	63,8	*30*
$C_5H_{11}O_3As$	Пропиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, пропанол	Пиридин, диэтиловый эфир	—	*47, 63*

$C_5H_{11}O_4As$	Метиловый эфир 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты, ме-	Метанол, нагревание 1 *ч*	19,0	*19, 56*

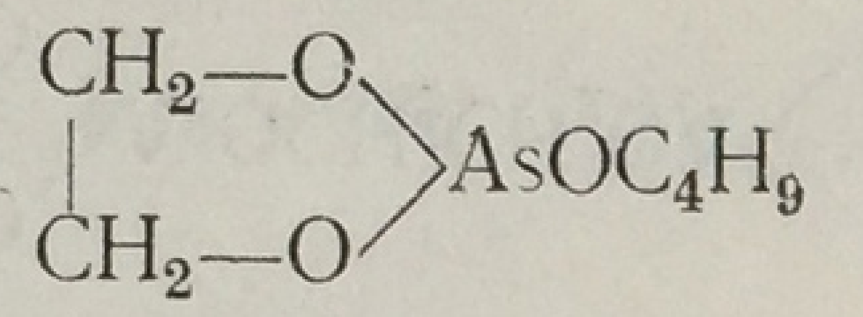
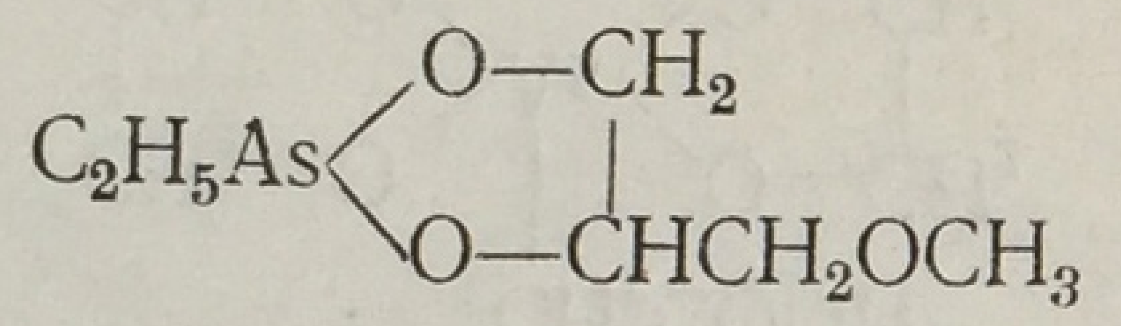
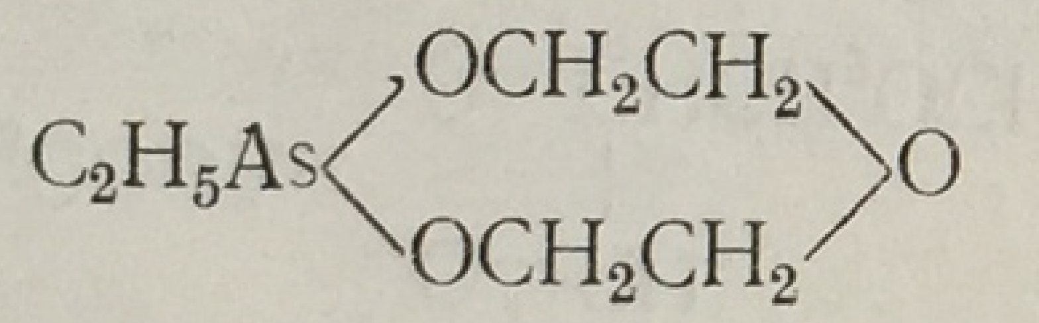
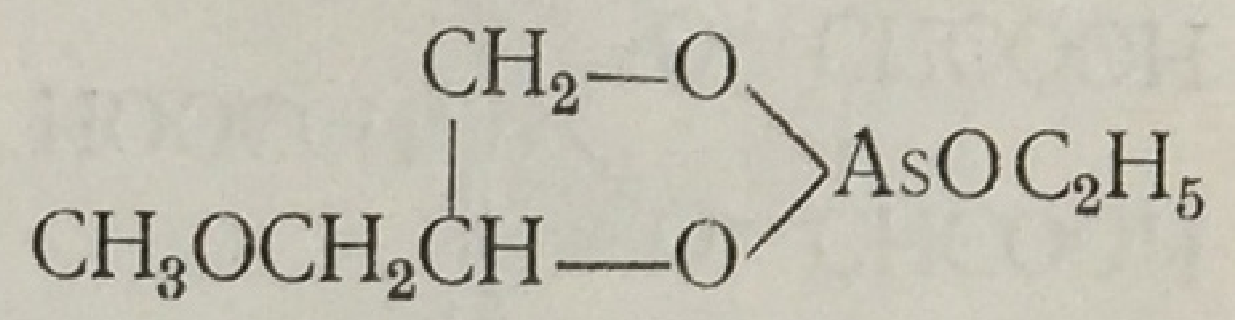
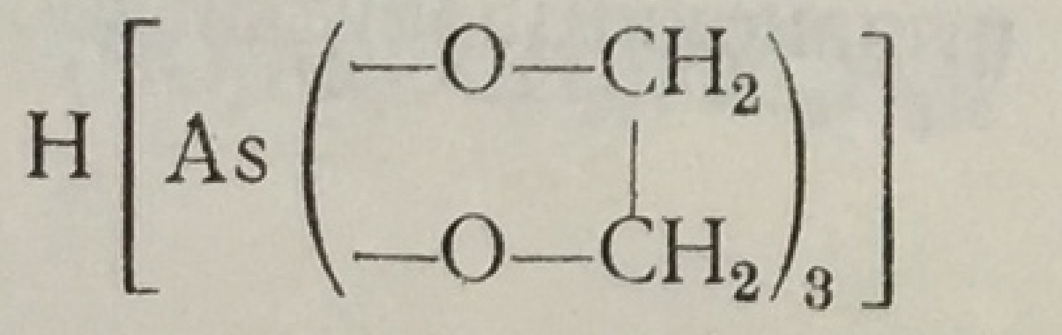
$C_5H_{11}O_4As$	Метиловый эфир 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты, метилат натрия	Метанол, нагревание 1 *ч*	19,0	*19, 56*
»	Диэтиленгликолевый эфир метиларсиновой кислоты 	Метиларсиновая кислота, этиленгликоль	Бензол, нагревание	—	*67*
»	То же	Диэтиленгликолевый эфир арсонуксусной кислоты	Этиленгликоль, нагревание свыше 130 °C	—	*96, 73*
$C_5H_{13}O_2As$	Диэтиловый эфир метиларсинистой кислоты $CH_3As(OC_2H_5)_2$	Метилдихлорарсин, этилат натрия	Этанол	28	*64, 43*
»	Диметиловый эфир пропиларсинистой кислоты $C_3H_7As(OCH_3)_2$	Пропилдииодарсин, метанол	Пиридин, диэтиловый эфир	31	*26*
$C_5H_{13}O_3As$	Диэтиловый эфир метилмышьяковистой кислоты $CH_3OAs(OC_2H_5)_2$	Диэтиловый эфир метиларсиновой кислоты	Нагревание	—	*42, 95*
»	Диэтиловый эфир метиларсиновой кислоты  $CH_3\overset{\overset{O}{\Vert}}{As}(OC_2H_5)_2$	Диэтиловый эфир метиларсинистой кислоты, двуокись селена	—	70—75	*64*
»	То же	Метиларсинат серебра, иодистый этил	—	55	*64, 95*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_5H_8O_4Cl_2As_2$	1-Оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октандихлорарсин 	Треххлористый мышьяк, пентаэритрит	Кипячение 4 *ч*	41,2	*89*, *107*
»	То же	Треххлористый мышьяк, 1-оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан	Нагревание до 160—180 °C, 2 *ч*	72,6	*107*
$C_5H_{10}O_3ClAs$	Хлорангидрид 3-этоксипропан-1,2-диолмышьяковистой кислоты 	Треххлористый мышьяк, 3-этоксипропан-2,3-диол	Нагревание 2 *ч*	68,9	*19*
»	То же	То же	Пиридин, диэтиловый эфир	—	*56*
$C_5H_{12}O_2ClAs$	Хлорангидрид этилпропилмышьяковистой кислоты  $\begin{matrix}C_2H_5O\\C_3H_7O\end{matrix}\!>AsCl$	Этилдипропиларсенит, хлористый ацетил	Нагревание 10 *ч*	—	*49*
$C_5H_{14}O_4FAs$	Метилдиэтиловый эфир гидроксифтормышьяковой кислоты $F(HO)As(OCH_3)(OC_2H_5)_2$	Триэтиларсенат, трехфтористый мышьяк, метанол	Смешение	—	*110*

C_6					
$C_6H_7O_9As$	1,2-Дикарбоксиэтиленгликолевый эфир арсонуксусной кислоты 	Арсонуксусная кислота, *d*-винная кислота	Уксусная кислота	—	*96*
$C_6H_{11}O_5As$	1-Метоксипропан-2,3-диоловый эфир ацетомышьяковистой кислоты 	Гексиловый эфир 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты, уксусный ангидрид	—	Количественный	*44*
$C_6H_{11}O_6As$	Диэтиленгликолевый эфир арсонуксусной кислоты 	Арсонуксусная кислота, этиленгликоль	Метанол, нагревание	60	*96*, *73*
$C_6H_{12}O_6As_2$	Триэтиленгликолевый эфир димышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, этиленгликоль	Пиридин, диэтиловый эфир	54,5	*57*, *63*
»	То же	Мышьяковистый ангидрид, этиленгликоль	140—150 °С, 0,5 *ч*, вакуум	94,6	*57*, *63*, *32*, *40*
»	»	Треххлористый мышьяк, этиленгликоль	Пиридин, диэтиловый эфир, нагревание 1 *ч*	—	*63*, *47*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_6H_{13}O_3As$	Бутиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, бутанол	Пиридин, диэтиловый эфир. Нагревание 1 *ч*	48,7	*47*, *63*
»	1-Метоксипропан-2,3-диоловый эфир этиларсинистой кислоты 	—	—	79,5	*30*
»	Диэтиленгликолевый эфир этиларсинистой кислоты 	—	—	55,0	*30*
$C_6H_{13}O_4As$	Этиловый эфир 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты, этанол	Пиридин, диэтиловый эфир, нагревание 1 *ч*	17,4	*19*, *56*
$C_6H_{13}O_6As$	Этиленгликольмышьяковая кислота* 	Мышьяковая кислота, этиленгликоль	—	—	*73*

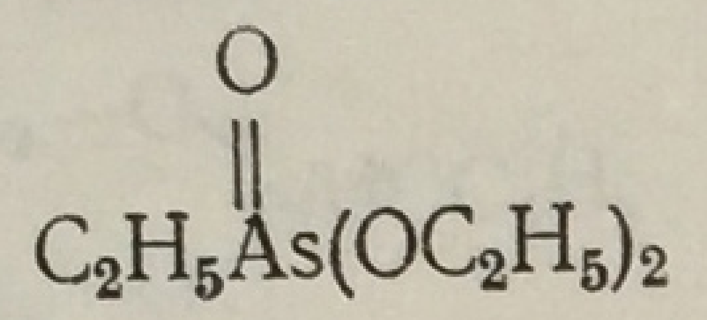
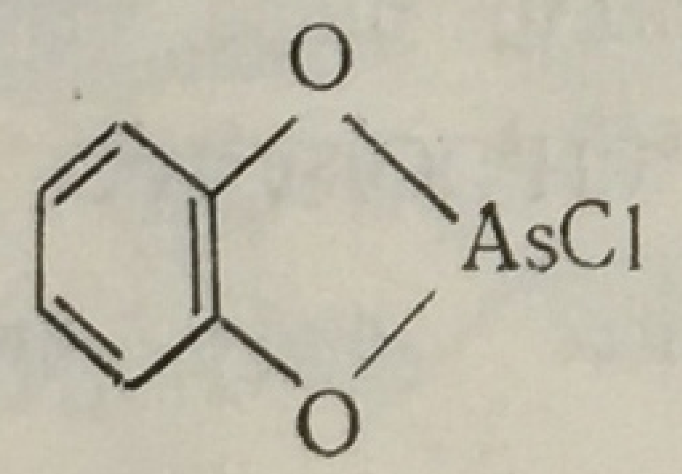
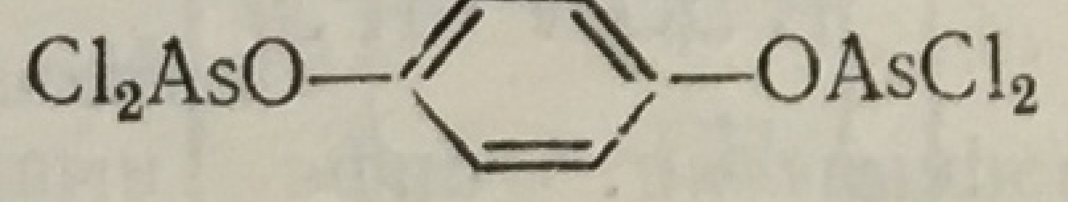
$C_6H_{15}OAs$	Этиловый эфир диэтиларсинистой	Диэтилиодарсин, этилат	Диэтиловый эфир, кипя-	76,2	*10*

$C_6H_{15}OAs$	Этиловый эфир диэтиларсинистой кислоты $(C_2H_5)_2AsOC_2H_5$	Диэтилиодарсин, этилат натрия	Диэтиловый эфир, кипячение 4 *ч*	76,2	*10*
»	То же	Этиловый эфир диэтиларсиновой кислоты	Нагревание	2,1	*54, 53*
$C_6H_{15}O_2As$	Диэтиловый эфир этиларсинистой кислоты $C_2H_5As(OC_2H_5)_2$	Этилдихлорарсин, этилат натрия	Этанол	40	*64, 6*
»	Диметиловый эфир бутиларсинистой кислоты $C_4H_9As(OCH_3)_2$	Бутиларсиноксид, метанол	Сульфат меди, кипячение 2 *ч*	40,3	*33*
$C_6H_{15}O_3As$	Триэтиларсенит $(C_2H_5O)_3As$	Треххлористый мышьяк, этанол	Диметиланилин, диэтиловый эфир, нагревание 0,5 *ч*	69	*22, 21*
»	То же	Диэтиловый эфир этиларсиновой кислоты	Нагревание	—	*42*
»	»	Мышьяковистый ангидрид, тетраэтоксисилан	—	—	*1, 8*
»	»	Мышьяковистый ангидрид, этанол	Сульфат меди, нагревание	4,5	*29, 28, 69*
»	»	Арсенит серебра, иодистый этил	—	—	*1, 8*
»	»	Треххлористый мышьяк, этилат натрия	Этанол	—	*8*
»	»	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, этанол	Пиридин, диэтиловый эфир, —5 °С, нагревание 1 *ч*	21,8	*108*
»	»	Хлорангидрид диэтилмышьяковистой кислоты, циклогексанол	То же	10,9	*108*

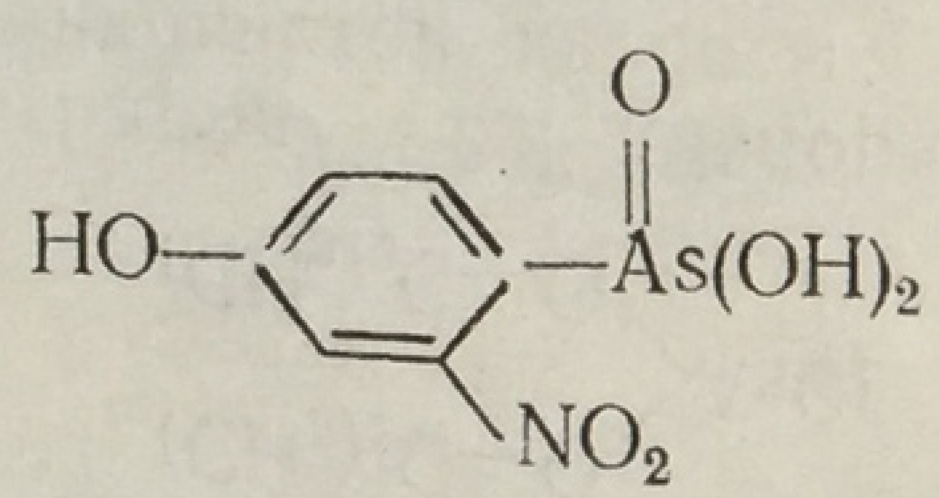
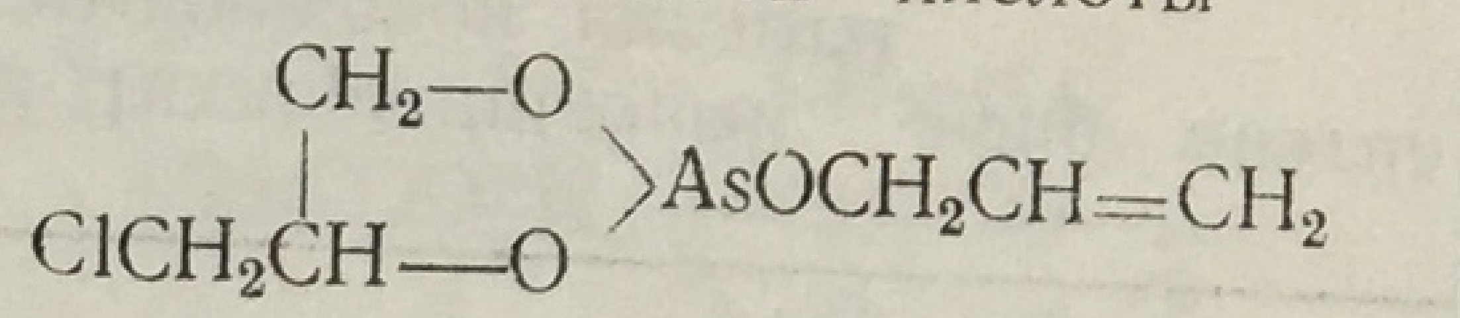
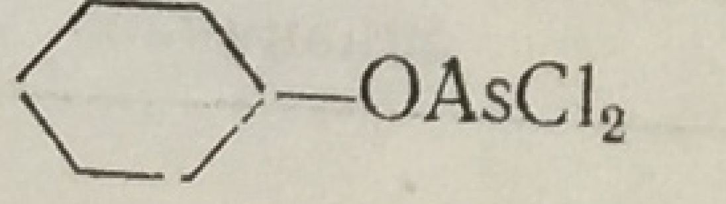
---

* Структура Энглунда

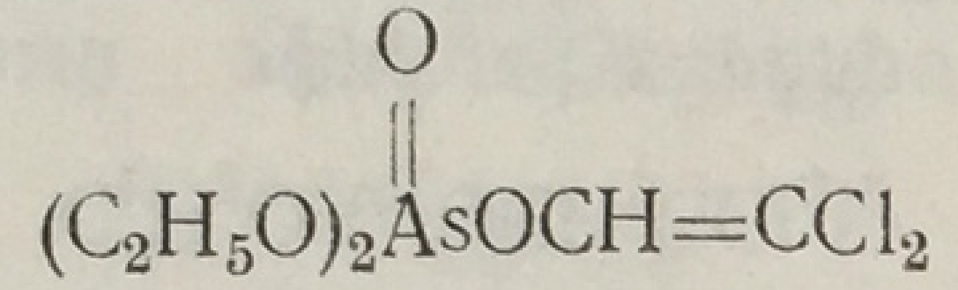
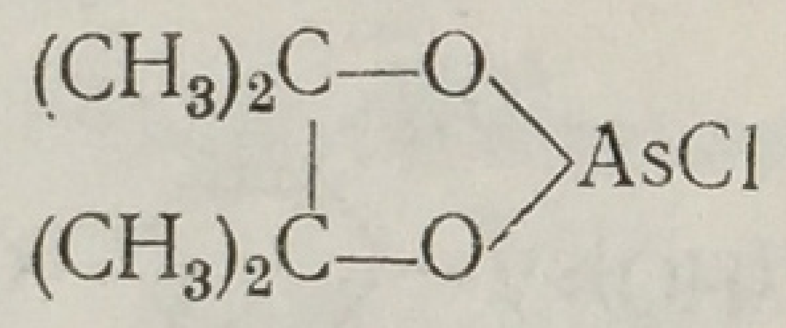
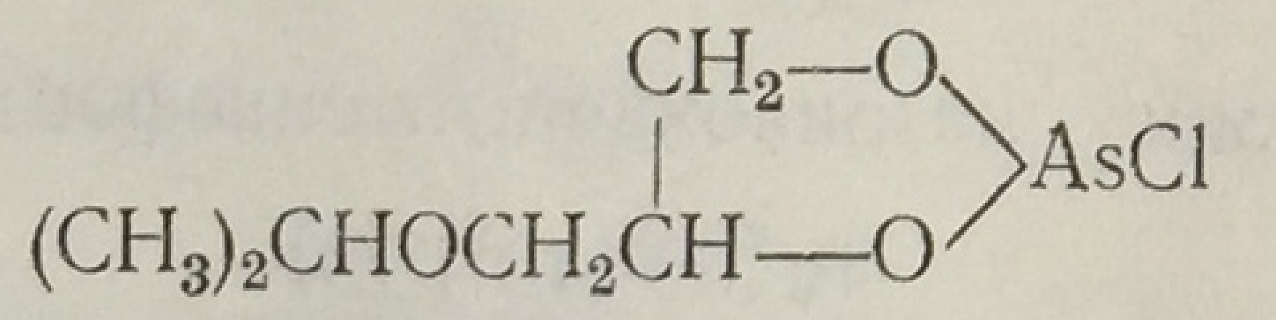
Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_6H_{15}O_3As$	Диэтиловый эфир этиларсиновой кислоты  $C_2H_5\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{As}(OC_2H_5)_2$	Диэтиловый эфир этиларсинистой кислоты, двуокись селена	—	70—75	64
»	То же	Этиларсинат серебра, иодистый этил	—	—	95
$C_6H_{15}O_4As$	Триэтиларсенат $(C_2H_5O)_3AsO$	Арсенат серебра, иодистый этил	Бензол, нагреваие 3 *ч*	45,3	94, 1, 8, 69
»	То же	Триэтиларсенит, бром	Охлаждение	92	109
$C_6H_2O_3Cl_5As$	Пентахлорфенилмышьяковистая кислота $C_6Cl_5OAs(OH)_2$	—	—	—	104
$C_6H_4O_2ClAs$	Хлорангидрид пирокатехинмышьяковистой кислоты 	Треххлористый мышьяк, пирокатехин	Кипячение 5 *ч*, 200 °C, нагревание 3 *ч*	24,2	48, 105
$C_6H_4O_2Cl_4As_2$	1,4-Бис-(дихлорарсокси-)-бензол 	Треххлористый мышьяк, гидрохинон	Кипячение 3 *ч*	94	105

$C_6H_5OCl_2As$	Дихлорангидрид фенилмышьяковистой кислоты $C_6H_5OAsCl_2$	Треххлористый мышьяк, фенол	То же	4,7	105

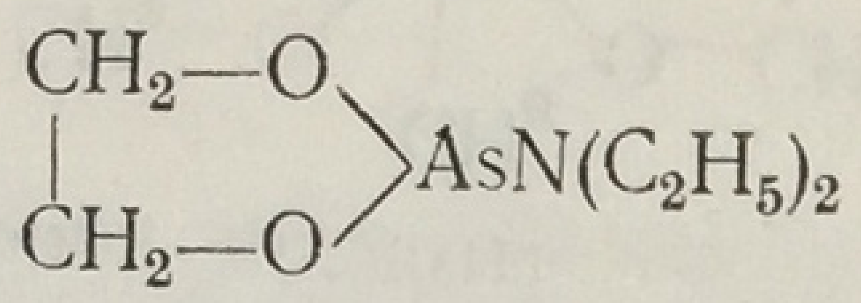
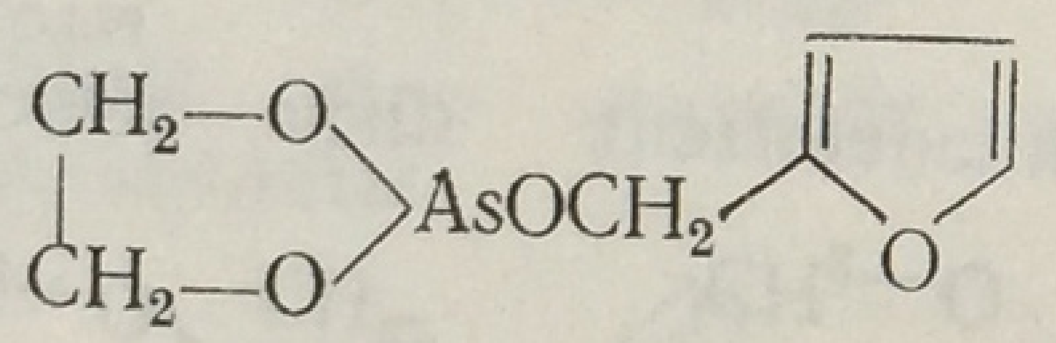
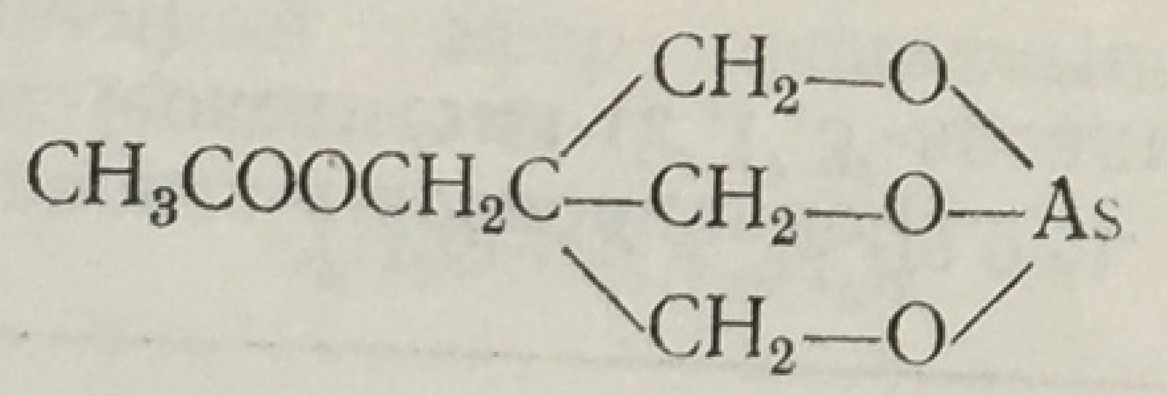
$C_6H_5OCl_2As$	Дихлорангидрид фенилмышьяковистой кислоты $C_6H_5OAsCl_2$	Треххлористый мышьяк, фенол	То же	4,7	105
$C_6H_6O_3Cl_9As$	Трис-(2,2,2-трихлорэтил)-арсенит $(CCl_3CH_2O)_3As$	Триэтиларсенит, 2,2,2-трихлорэтанол	Отгонка этанола	47,8	45
$C_6H_6O_5NAs$	*n*-Нитрофенилмышьяковистая кислота $n\text{-}O_2NC_6H_4OAs(OH)_2$	—	—	—	104
$C_6H_6O_7NAs$	2-Нитро-4-оксифенилмышьяковая кислота 	—	—	—	104
$C_6H_9O_2Cl_6As$	2,2,2,2′,2′,2′-Гексахлордиэтиловый эфир этиларсинистой кислоты $C_2H_5As(OCH_2CCl_3)_2$	Диэтиловый эфир этиларсинистой кислоты, 2,2,2-трихлорэтанол	Нагревание	69,7	45
$C_6H_9O_3Cl_6As$	2,2,2,2′,2′,2′-Гексахлордиэтиловый эфир этилмышьяковистой кислоты $C_2H_5OAs(OCH_2CCl_3)_2$	Триэтиларсенит, 2,2,2-трихлорэтанол	Отгонка этанола	—	45
$C_6H_{10}O_3ClAs$	Аллиловый эфир 1-хлорпропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты  $\left.\begin{array}{l}CH_2{-}O\\ \vert\\ ClCH_2CH{-}O\end{array}\right\rangle AsOCH_2CH{=}CH_2$	Хлорангидрид 1-хлорпропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты, аллиловый спирт	Пиридин, диэтиловый эфир	66,8	6
$C_6H_{11}OCl_2As$	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты 	Треххлористый мышьяк, циклогексанол	150—160 °C, нагревание 3 ч	49,7	108

Продолжение

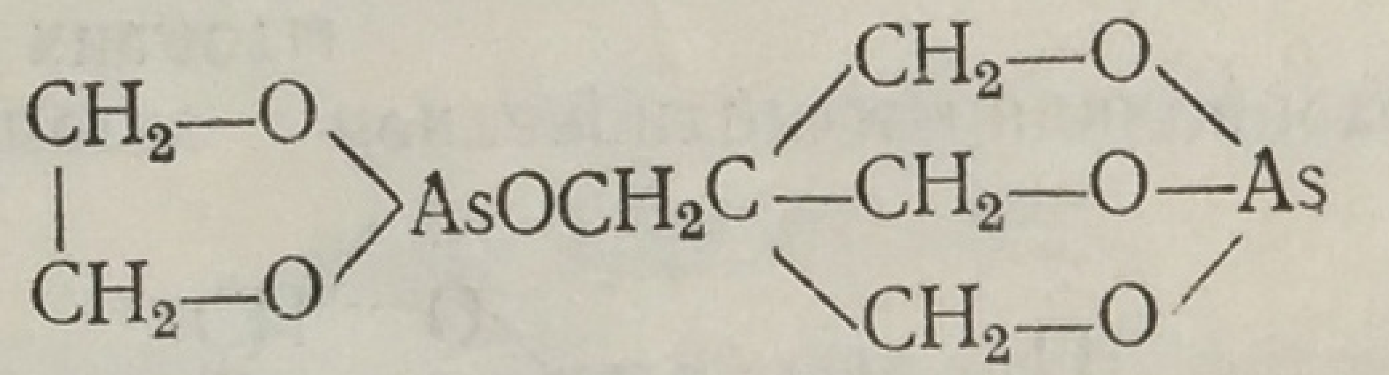
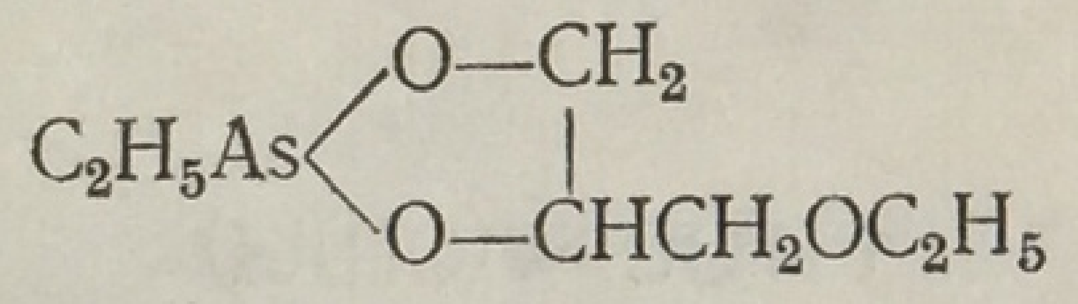
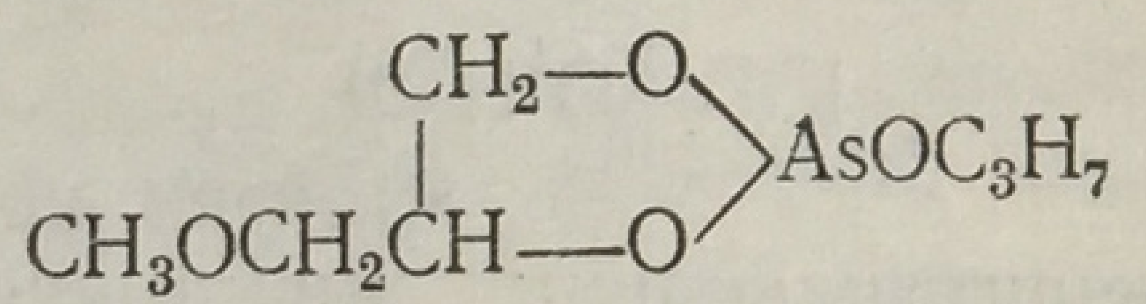
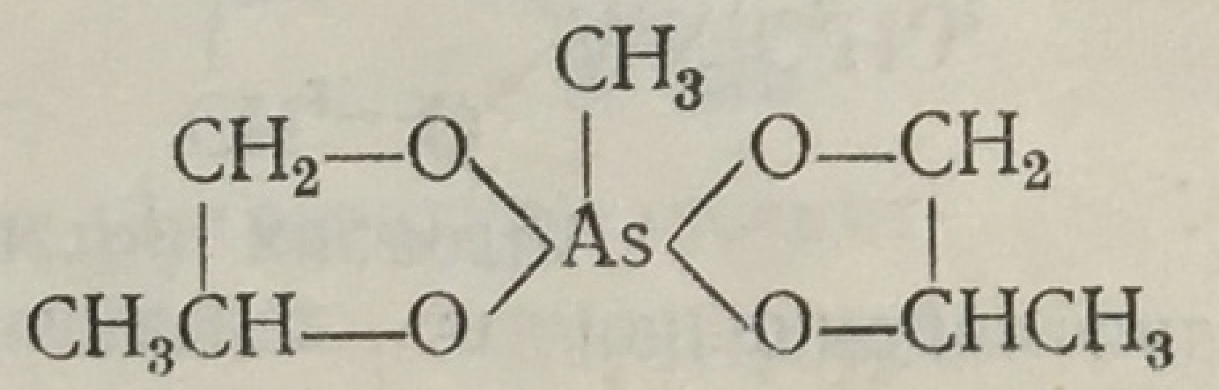
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_6H_{11}O_4Cl_2As$	2,2-Дихлорвиниловый эфир диэтилмышьяковой кислоты  $(C_2H_5O)_2\overset{O}{\overset{\Vert}{As}}OCH{=}CCl_2$	Триэтиларсенат, хлораль	Бензол (или диэтиловый эфир), охлаждение	—	*5*
$C_6H_{12}O_2ClAs$	Диэтиловый эфир 2-хлорвиниларсинистой кислоты $ClCH{=}CHAs(OC_2H_5)_2$	2-Хлорвинилдихлорарсин, этилат натрия	—	—	*43*
»	Хлорангидрид пинаконмышьяковистой кислоты 	Треххлористый мышьяк, пинакон	Пиридин, диэтиловый эфир, нагревание 0,5 *ч*	53,4	*48*
$C_6H_{12}O_2Cl_3As$	Хлорангидрид 2,2′-дихлордипропилмышьяковистой кислоты $(CH_3CHClCH_2O)_2AsCl$	Треххлористый мышьяк, окись пропилена	Выдерживают 10 суток при комнатной температуре	76,0	*41*
$C_6H_{12}O_3ClAs$	Хлорангидрид 1-изопропоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты 	Треххлористый мышьяк, 1-изопропоксипропан-2,3-диол	Нагревание 2 *ч*	64,4	*19*
»	То же	То же	Пиридин, диэтиловый эфир	—	*56*
$C_6H_{12}O_3Cl_3As$	Три-(2-хлорэтил)-арсенит $(ClCH_2CH_2O)_3As$	Треххлористый мышьяк, окись этилена	Выдерживают 15 суток при комнатной температуре	55,7	*41, 71*

»	*То же*	Мышьяковистый ангидрид, 2-хлорэтанол	Сульфат меди, нагревание	—	*40*
$C_6H_{14}O_2NAs$	Диэтиламид этиленгликольмышьяковистой кислоты	Хлорангидрид этиленгликольмышьякови-	Диэтиловый эфир	58,0	*25*

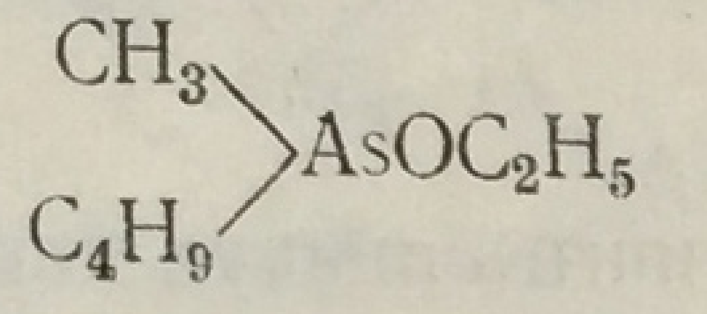
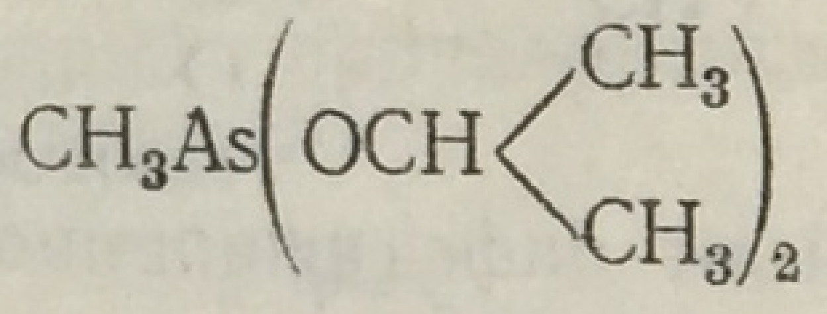
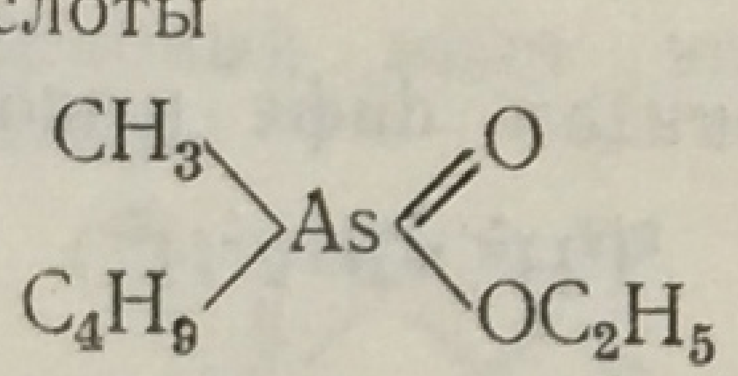
$C_6H_{12}O_3Cl_3As$	Три-(2-хлорэтил)-арсенит $(ClCH_2CH_2O)_3As$	Треххлористый мышьяк, окись этилена	Выдерживают 15 суток при комнатной температуре	55,7	41, 71

»	То же	Мышьяковистый ангидрид, 2-хлорэтанол	Сульфат меди, нагревание	—	40
$C_6H_{14}O_2NAs$	Диэтиламид этиленгликольмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, диэтиламин	Диэтиловый эфир	58,0	25
$C_6H_{14}O_2ClAs$	Хлорангидрид дипропилмышьяковистой кислоты $(C_3H_7O)_2AsCl$	Трипропиларсенит, ацетилхлорид	110 °C, нагревание 0,5 *ч*	76,4	49
$C_6H_{16}O_4FAs$	Триэтиловый эфир гидроксифтормышьяковой кислоты $(F)(HO)As(OC_2H_5)_3$	Триэтиларсенат, трехфтористый мышьяк, этанол	Смешение	—	110
C_7					
$C_7H_9O_4As$	Фурфуриловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты 	Этиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты, фурфуриловый спирт	Нагревание до 140 °C	50,9	7
$C_7H_{11}O_5As$	Ацетат пентаэритритмышьяковистой кислоты 	Пентаэритритовый эфир мышьяковистой кислоты, изопропенилацетат	*n*-Толуолсульфокислота, 100 °C, нагревание 1 *ч*	—	46

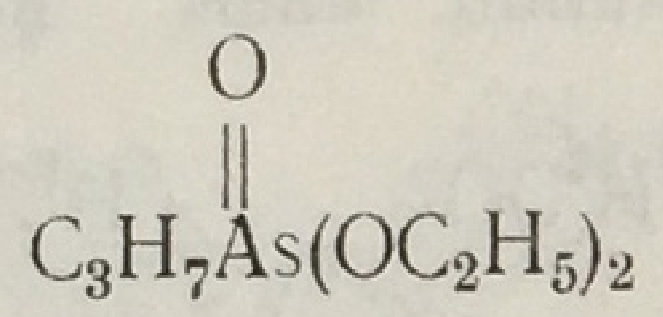
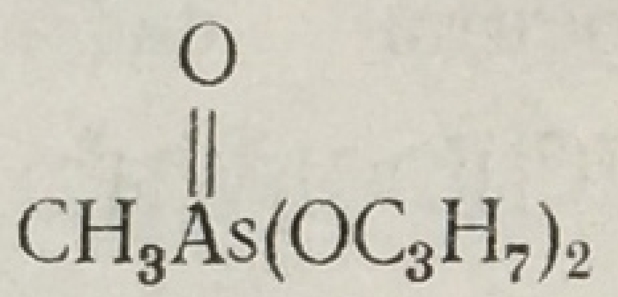
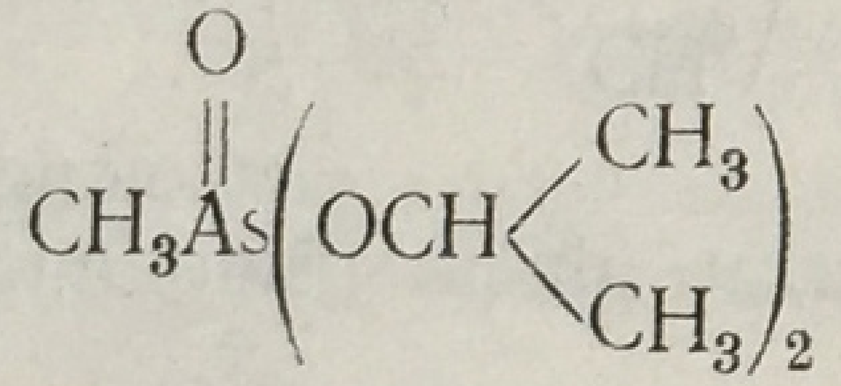
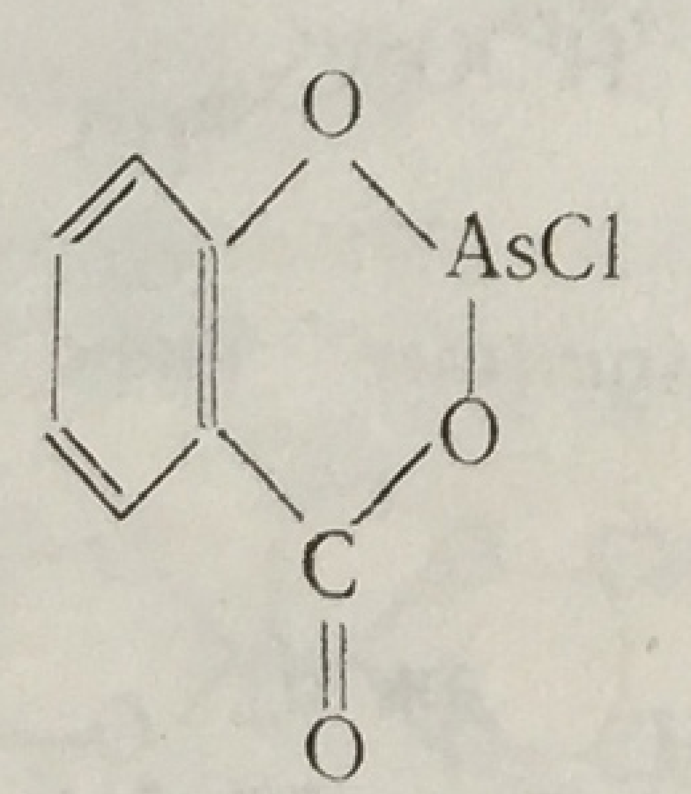
Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_7H_{12}O_6As_2$	3,5,8-Триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан-1-оксиметил-(2′,1′,3′-арсадиоксолан) 	1-Оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан, этиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты	Нагревание	83,6	*107*
$C_7H_{15}OAs$	Аллиловый эфир диэтиларсинистой кислоты $(C_2H_5)_2AsCCH_2CH{=}CH_2$	Диэтилхлорарсин, аллиловый спирт	Триэтиламин, диэтиловый эфир	44,5	*6*
$C_7H_{15}O_3As$	1-Этоксипропан-2,3-диоловый эфир этиларсинистой кислоты 	—	—	55,3	*30*
$C_7H_{15}O_4As$	Пропиловый эфир 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид 1-метоксипропандиол-2,3-мышьяковистой кислоты, пропанол	Пиридин, диэтиловый эфир	27,3	*19, 56*
»	Дипропан-1,2-диоловый эфир метиларсиновой кислоты 	Метиларсиновая кислота, пропандиол-1,2	Бензол, нагревание	—	*67*

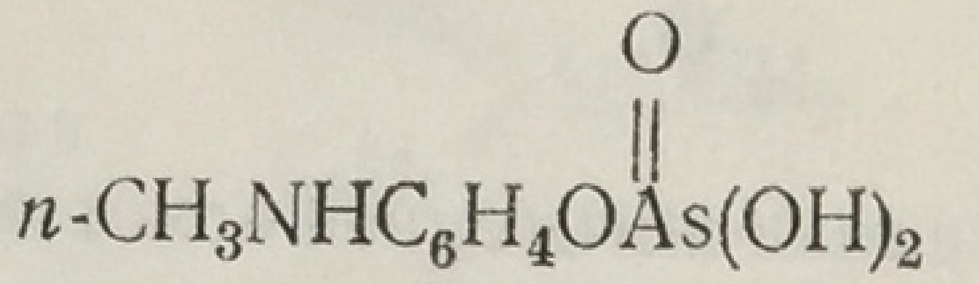
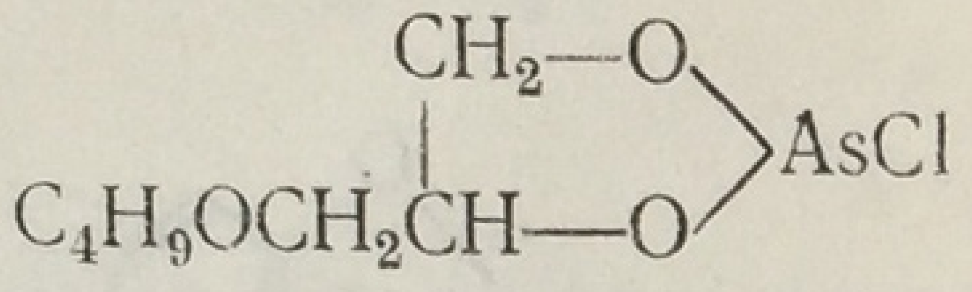
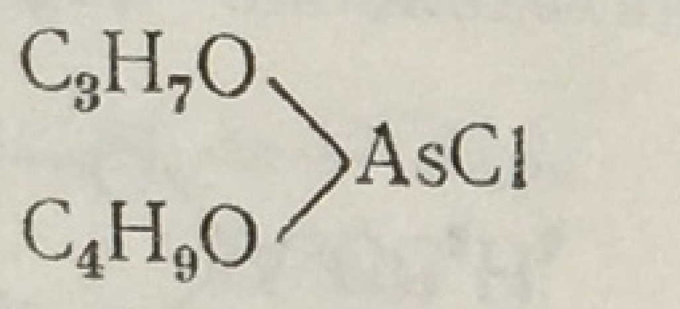
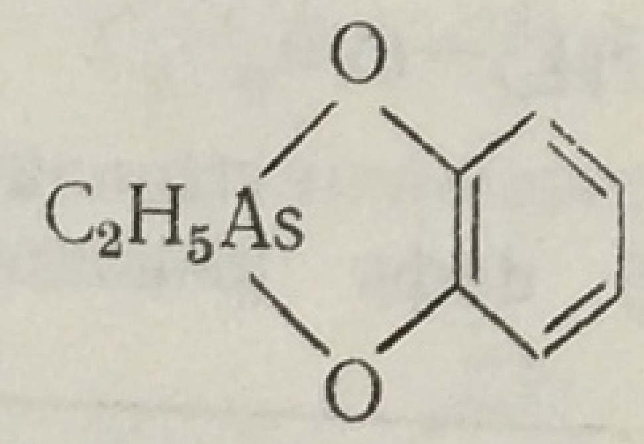
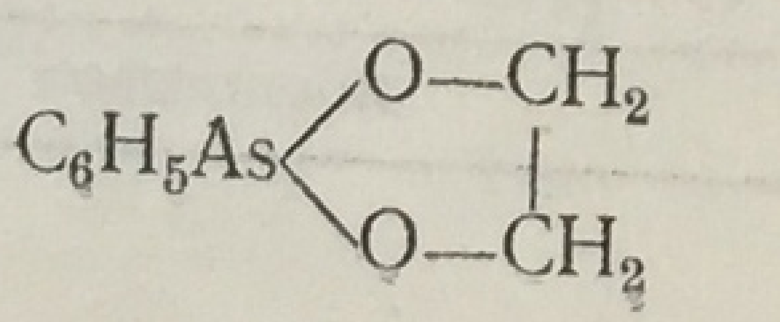
$C_7H_{17}OAs$	Пропиловый эфир диэтиларсинистой кислоты $(C_2H_5)_2AsOC_3H_7$	Бис-(диэтиларсил)-оксид, пропанол	Карбид кальция, кипячение 4 *ч*	59,0	*10*
»	То же	Пропиловый эфир диэтиларсиновой кислоты	Нагревание	6,2	*54, 53*
»	Этиловый эфир				

$C_7H_{17}OAs$	*Пропиловый эфир диэтиларсинистой кислоты* $(C_2H_5)_2AsOC_3H_7$	Бис-(диэтиларсил)-оксид, пропанол	Карбид кальция, кипячение 4 *ч*	59,0	*10*
»	То же	Пропиловый эфир диэтиларсиновой кислоты	Нагревание	6,2	*54, 53*
»	Этиловый эфир метилбутиларсинистой кислоты  $\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\!\!>\!AsOC_2H_5$	Метилбутилиодарсин, этилат натрия	Диэтиловый эфир, нагревание	55,9	*10*
$C_7H_{17}O_2As$	Диизопропиловый эфир метиларсинистой кислоты  $CH_3As\left(OCH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)_2$	Метилдихлорарсин, изопропиловый спирт	Триэтиламин, гексан	62	*24*
»	Диэтиловый эфир пропиларсинистой кислоты $C_3H_7As(OC_2H_5)_2$	Пропилдииодарсин, этанол	Пиридин, диэтиловый эфир	66	*26*
»	Этиловый эфир метилбутиларсиновой кислоты  $\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\!\!>\!As\begin{matrix}{=}O\\OC_2H_5\end{matrix}$	Этиловый эфир метилбутиларсинистой кислоты, двуокись селена	Бензол, нагревание 4 *ч*	26,0	*54, 53*
$C_7H_{17}O_3As$	Диэтиловый эфир пропилмышьяковистой кислоты $C_3H_7OAs(OC_2H_5)_2$	Диэтиловый эфир пропиларсиновой кислоты	Нагревание	11,2	*53, 52*

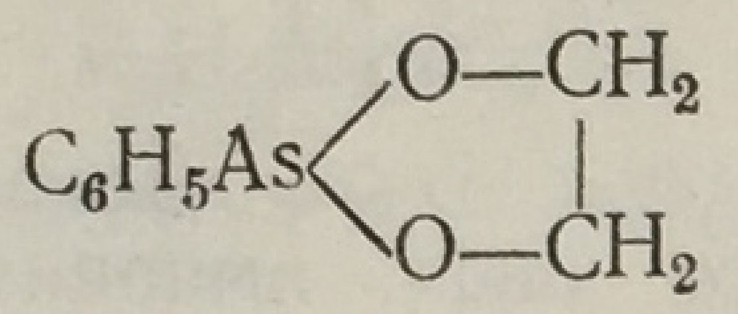
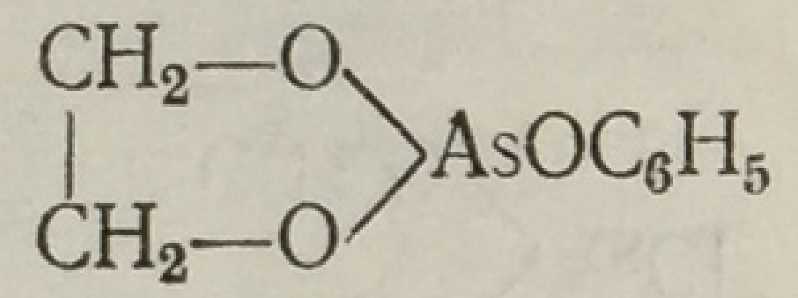
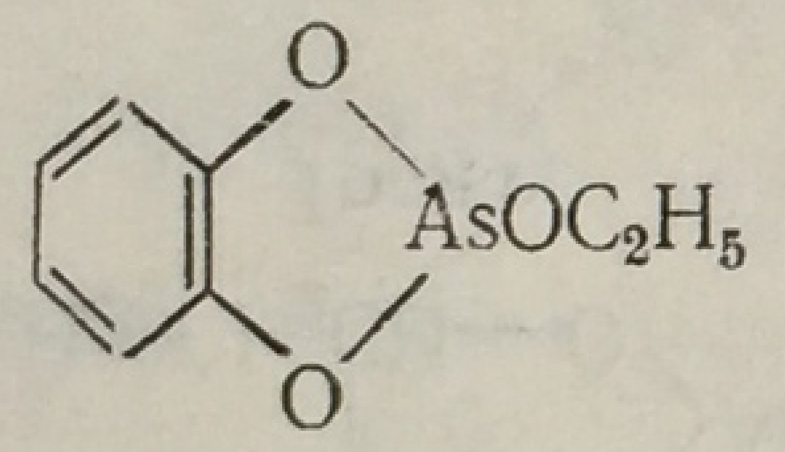
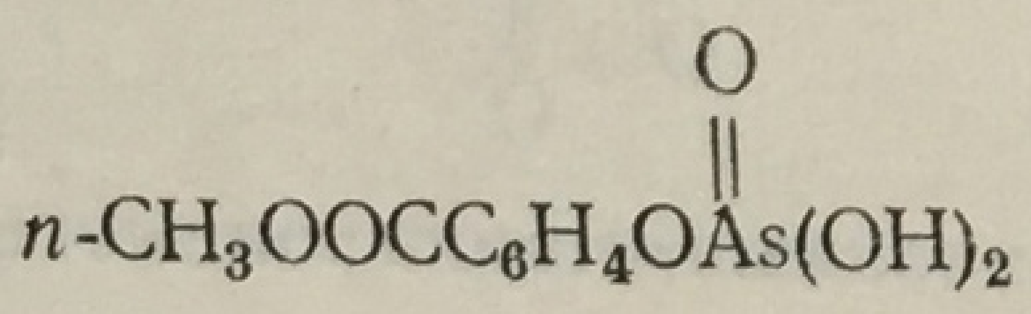
Продолжение

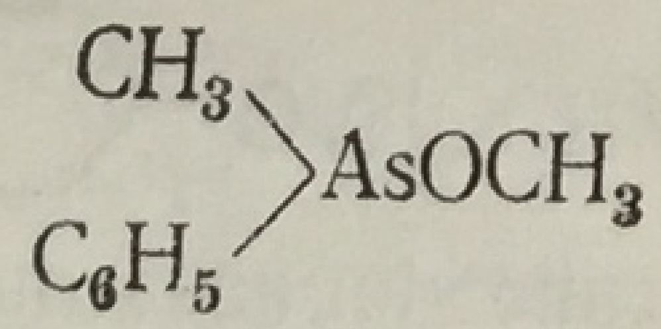
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_7H_{17}O_3As$	Диэтиловый эфир пропиларсиновой кислоты  $C_3H_7\overset{\overset{O}{\parallel}}{As}(OC_2H_5)_2$	Диэтиловый эфир пропиларсинистой кислоты, двуокись селена	Бензол, нагревание 3 *ч*	53,3	*52*
»	Дипропиловый эфир метиларсиновой кислоты  $CH_3\overset{\overset{O}{\parallel}}{As}(OC_3H_7)_2$	Метиларсинат серебра, иодистый пропил	—	40	*64*
»	То же	Метиларсиновая кислота, пропанол	Бензол, нагревание	—	*67*
»	Диизопропиловый эфир метиларсиновой кислоты  $CH_3\overset{\overset{O}{\parallel}}{As}\left(OCH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)_2$	Диизопропиловый эфир метиларсинистой кислоты, двуокись селена	Бензол, нагревание 3 *ч*	83	*24*
$C_7H_4O_3ClAs$	Хлорангидрид салицилмышьяковистой кислоты 	Треххлористый мышьяк, салициловая кислота	Бензол, кипячение 4 *ч*	63	*105*

$C_7H_{10}O_4NAs$	*п*-Метиламинофенилмышьяковая кислота	—	—	—	*104*

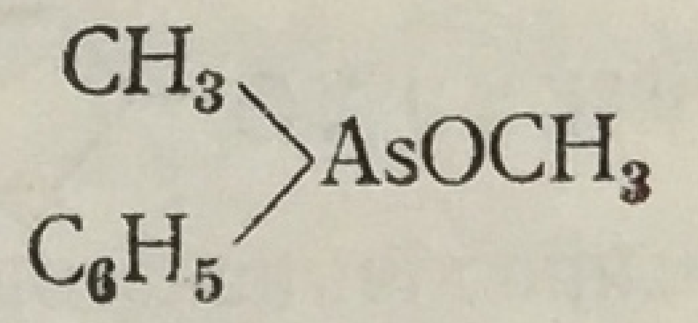
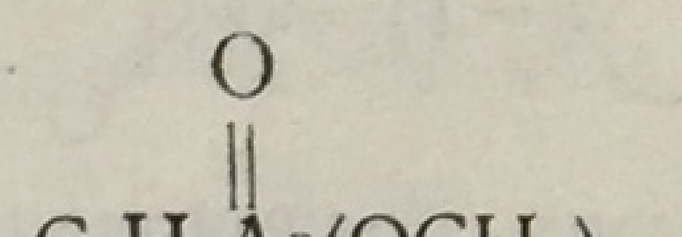
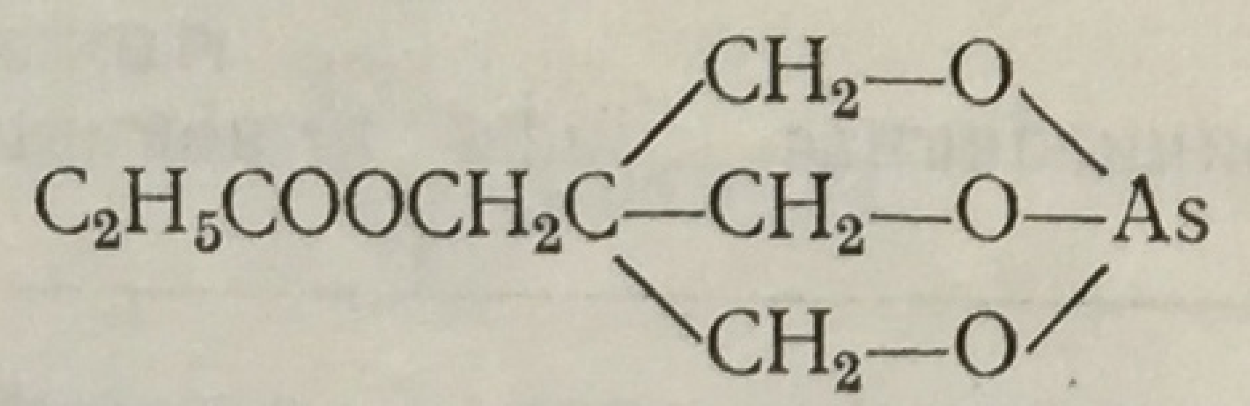
$C_7H_{10}O_4NAs$	*п-Метиламинофенилмышьяковая кислота*  $n\text{-}CH_3NHC_6H_4O\overset{O}{\overset{\|}{As}}(OH)_2$	—	—	—	*104*
$C_7H_{14}O_3ClAs$	Хлорангидрид 1-бутоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты 	Треххлористый мышьяк, 1-бутоксипропан-2,3-диол	Нагревание	68,1	*19*
»	То же	То же	Пиридин, диэтиловый эфир	—	*56*
$C_7H_{16}O_2ClAs$	Хлорангидрид пропилбутилмышьяковистой кислоты 	Дибутиловый эфир пропилмышьяковистой кислоты, ацетилхлорид	Нагревание	—	*49*
C_8					
$C_8H_9O_2As$	Пирокатехиновый эфир этиларсинистой кислоты 	Этиларсиноксид, пирокатехин	130 °C, нагревание 5 *ч*	86,5	*30*
»	Этиленгликолевый эфир фениларсинистой кислоты 	Фенилдихлорарсин, этиленгликоль	Диэтиловый эфир, пиридин	56,6	*23*, *32*, *83*

Продолжение

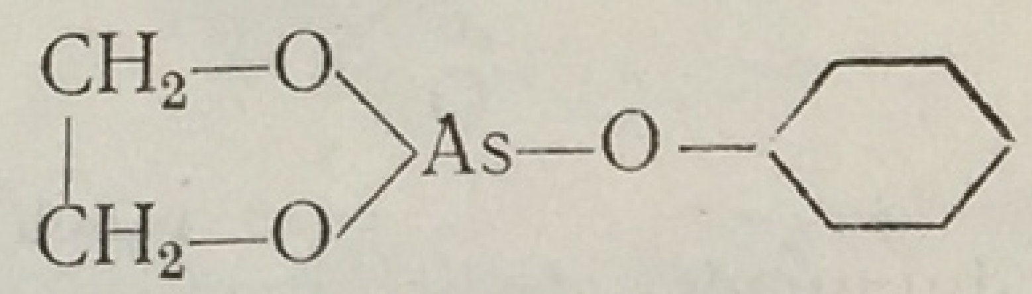
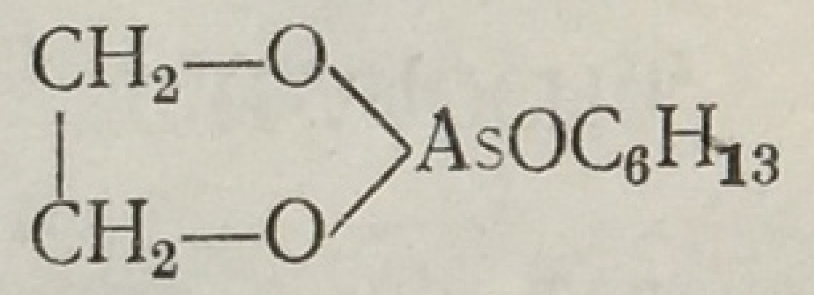
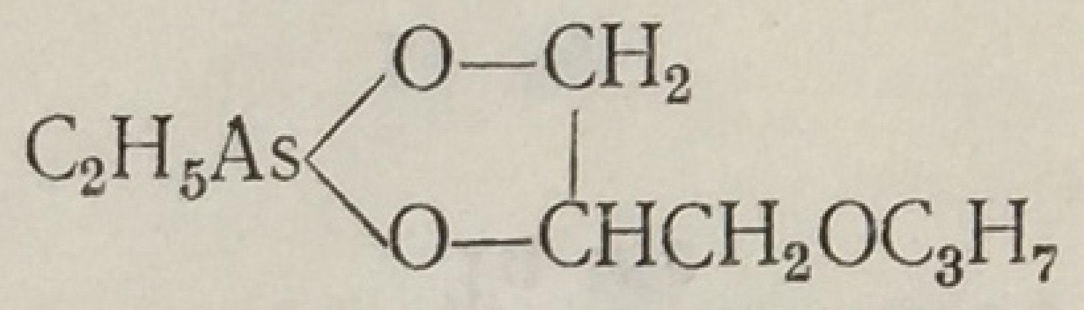
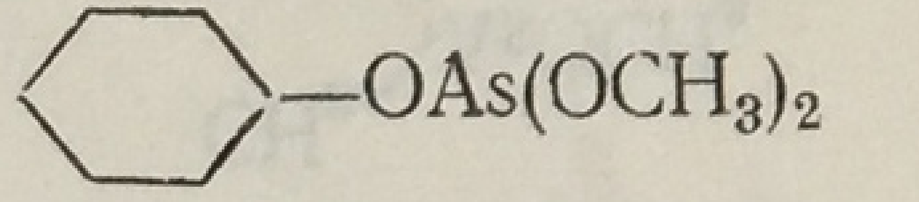
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_8H_9O_2As$	Этиленгликолевый эфир фениларсинистой кислоты 	Фениларсиноксид, этиленгликоль	—	64,5	*32*
$C_8H_9O_3As$	Фениловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, фенол	Пиридин, диэтиловый эфир	25,3	*63*
»	Этиловый эфир пирокатехинмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид пирокатехинмышьяковистый кислоты, этанол	Пиридин, бензол, кипячение 0,5 *ч*	46	*48*
»	То же	Дихлорангидрид этилмышьяковистой кислоты, пирокатехин	Пиридин, диэтиловый эфир	—	*48*
$C_8H_9O_6As$	*n*-Карбметоксифенилмышьяковая кислота  $n\text{-}CH_3OOCC_6H_4O\overset{\overset{O}{\parallel}}{As}(OH)_2$	—	—	—	*104*

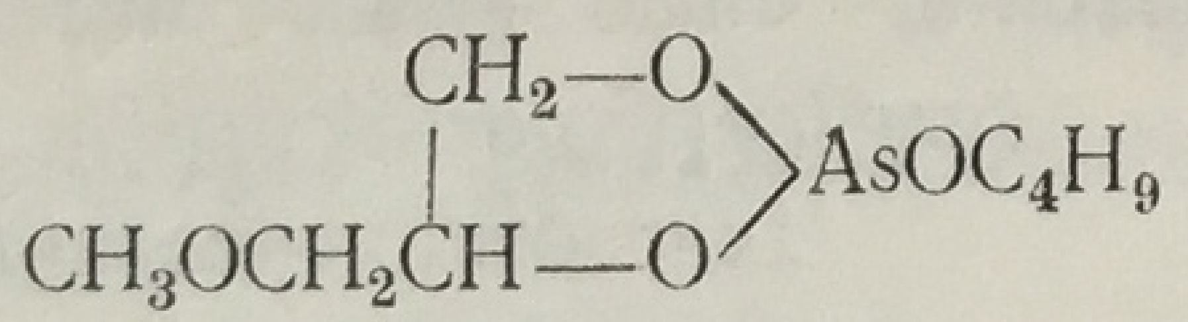
$C_8H_{11}OAs$	Метиловый эфир метилфениларсинистой кислоты 	Бис-(метилфениларсил)-оксид, метанол	Сульфат меди, 100—120 °С, нагревание 3 *ч*	24,0	35
»	То же	Метилфенилхлорарсин,	Метанол, кипячение	71	84

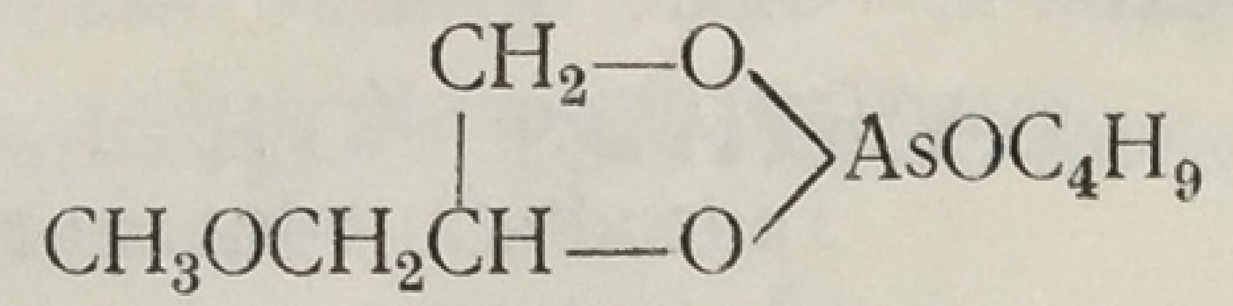
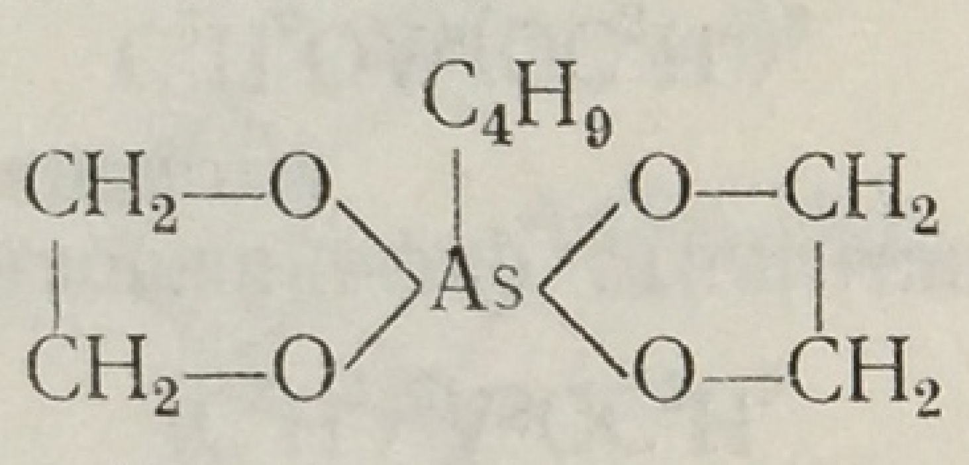
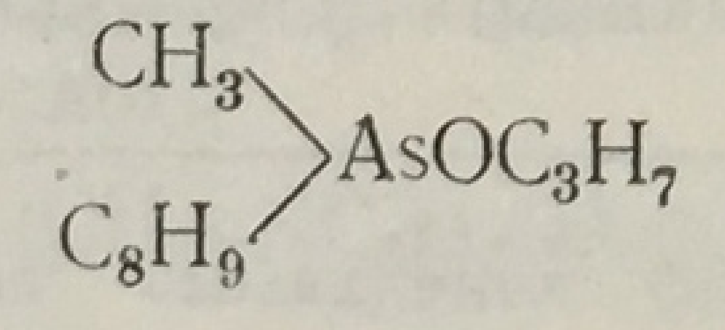
n-$CH_3OOCC_6H_4OAs(OH)_2$

$C_8H_{11}OAs$	Метиловый эфир метилфениларсинистой кислоты  $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!AsOCH_3$	Бис-(метилфениларсил)-оксид, метанол	Сульфат меди, 100—120 °C, нагревание 3 ч	24,0	*35*
»	То же	Метилфенилхлорарсин, метилат натрия	Метанол, кипячение 0,5 ч	71	*84*
»	»	Серебряная соль метилфениларсиновой кислоты, иодистый метил	Бензол, нагревание 2 ч	—	*93*
»	Фениловый эфир диметиларсинистой кислоты $(CH_3)_2AsOC_6H_5$	Диметилиодарсин, фенолят натрия	Тетрагидрофуран, кипячение 4 ч	—	*65*
$C_8H_{11}O_2As$	Диметиловый эфир фениларсинистой кислоты $C_6H_5As(OCH_3)_2$	Фенилдихлорарсин, метилат натрия	Диэтиловый эфир, нагревание 2 ч	50,4	*14, 12*
»	То же	Фениларсиноксид, метанол	Хлористый кальций	40—60	*31*
$C_8H_{11}O_3As$	Диметиловый эфир фениларсиновой кислоты  $C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{As}(OCH_3)_2$	Фениларсинат серебра, иодистый метил	Диэтиловый эфир, нагревание 100 °C	—	*12*
$C_8H_{13}O_5As$	Пропионат пентаэритритмышьяковистой кислоты 	Пентаэритритовый эфир мышьяковистой кислоты, пропионилхлорид	Пиридин, 45—50 °C, нагревание 2 ч	48	*46*

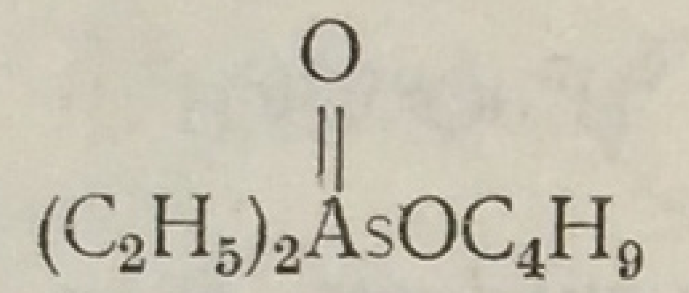
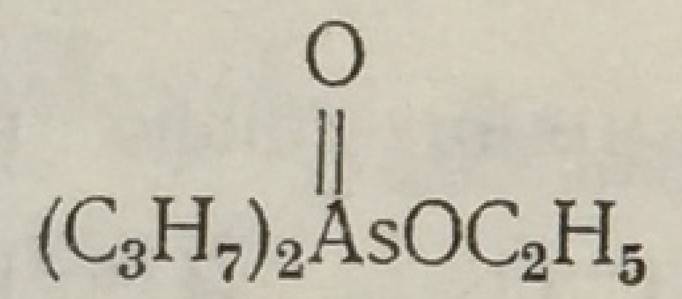
Продолжение

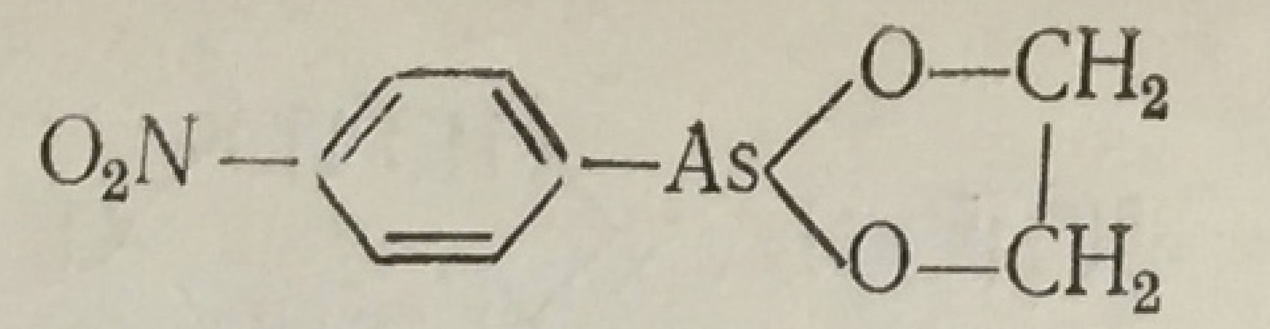
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_8H_{15}O_2As$	Диаллиловый эфир этиларсинистой кислоты $C_2H_5As(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Диэтиловый эфир этиларсинистой кислоты, аллиловый спирт	110—120 °C, нагревание 10 *ч*	83,7	*6*
$C_8H_{15}O_3As$	Циклогексиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, циклогексанол	Пиридин, диэтиловый эфир	—	*47*, *63*
$C_8H_{17}O_3As$	Гексиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, гексанол	То же	65,6	*47*, *63*
»	То же	Этиленгликолевый эфир мышьяковистой кислоты, гексанол	155—159 °C, нагревание 3 *ч*	28,3	*57*
»	1-Пропоксипропан-2,3-диоловый эфир этиларсинистой кислоты 	—	—	74,3	*30*
»	Диметилциклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, метанол	Пиридин, диэтиловый эфир, —5 °C, нагревание 1 *ч*	10,0	*108*

$C_8H_{17}O_4As$	Бутиловый эфир 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты, бутанол	Пиридин, диэтиловый эфир	56,6	*19*, *56*
»	Дипропиловый эфир ацетомышьяко-	Трипропиларсенит, ук-	Кипячение 0,5 *ч*	—	*49*

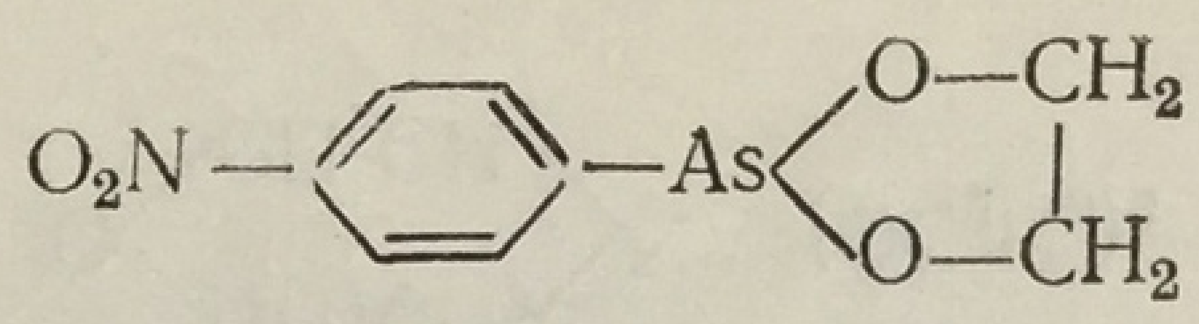
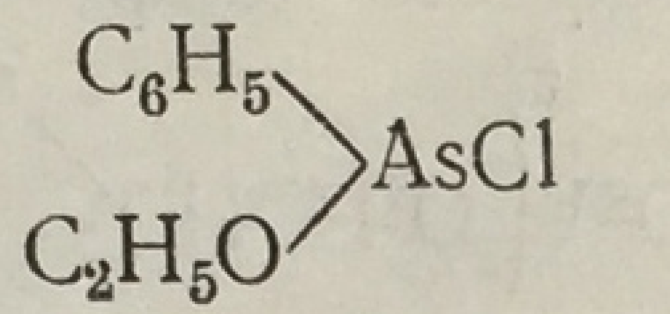
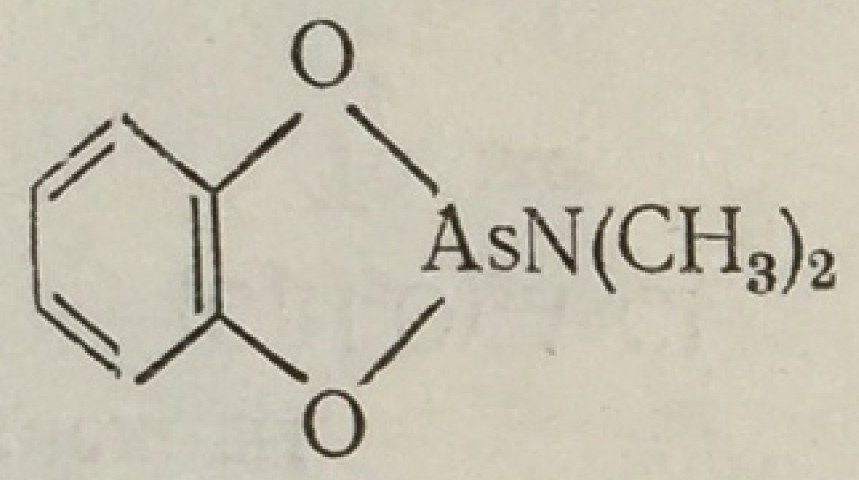
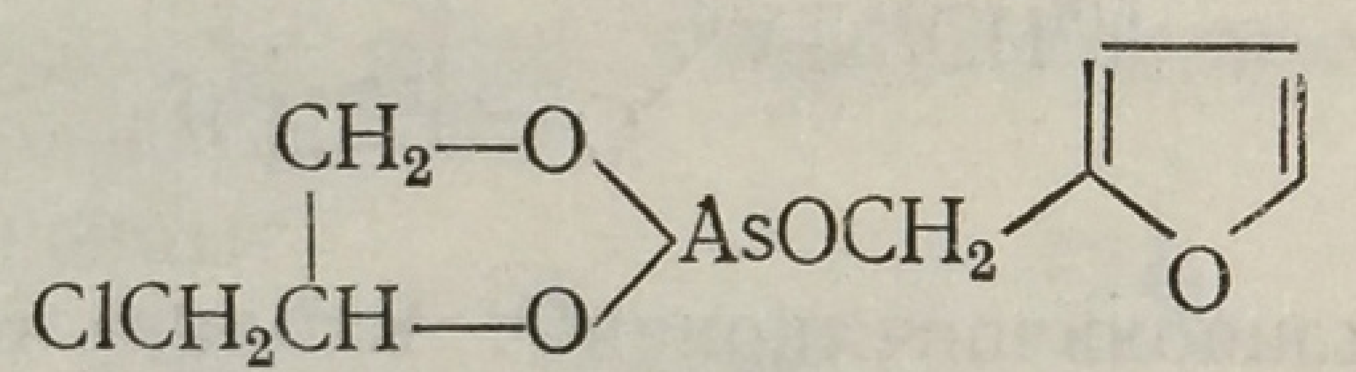
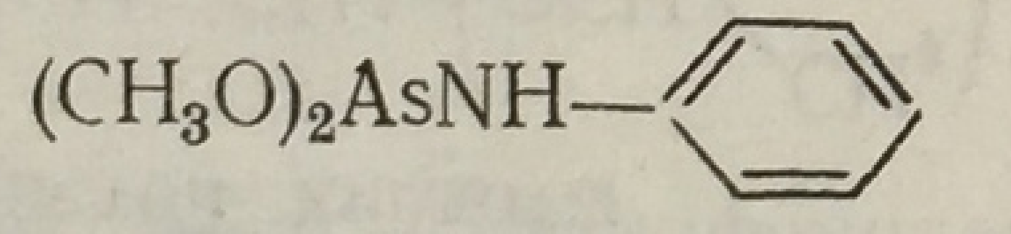
$C_8H_{17}O_4As$	Бутиловый эфир 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты, бутанол	Пиридин, диэтиловый эфир	56,6	*19, 56*
»	Дипропиловый эфир ацетомышьяковистой кислоты $CH_3COOAs(OC_3H_7)_2$	Трипропиларсенит, уксусная кислота	Кипячение 0,5 *ч*	—	*49*
»	Диэтиленгликолевый эфир бутиларсиновой кислоты 	Бутиларсиновая кислота, этиленгликоль	Уксусный ангидрид, нагревание	—	*67*
$C_8H_{19}OAs$	Бутиловый эфир диэтиларсинистой кислоты $(C_2H_5)_2AsOC_4H_9$	Бис-(диэтиларсил)-оксид, бутанол	Карбид кальция, кипячение 4 *ч*	77,7	*10*
»	Этиловый эфир дипропиларсинистой кислоты $(C_3H_7)_2AsOC_2H_5$	Бис-(дипропиларсил)-оксид, этанол	Карбид кальция, кипячение 4 *ч*	61,3	*10*
»	То же	Дипропилиодарсин, этилат натрия	Диэтиловый эфир, нагревание 1 *ч*	20,5	*11*
$C_8H_{19}OAs$	Пропиловый эфир метилбутиларсинистой кислоты  $\begin{matrix}CH_3\\C_8H_9\end{matrix}\!\!>\!AsOC_3H_7$	Бис-(метилбутиларсил)-оксид, пропанол	Карбид кальция, кипячение 4 *ч*	85,4	*10, 54*
$C_8H_{19}O_2As$	Дипропиловый эфир этиларсинистой кислоты $C_2H_5As(OC_3H_7)_2$	Этилдихлорарсин, пропилат натрия	Пропиловый спирт	71	*80, 64*

Продолжение

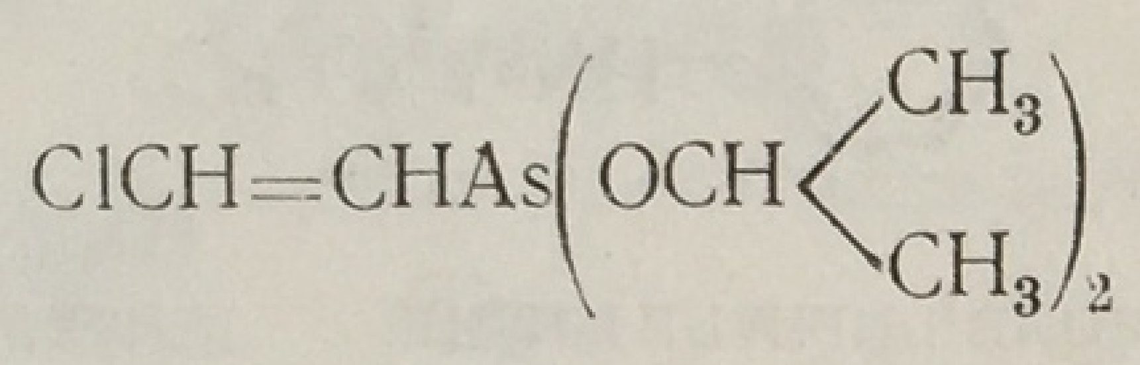
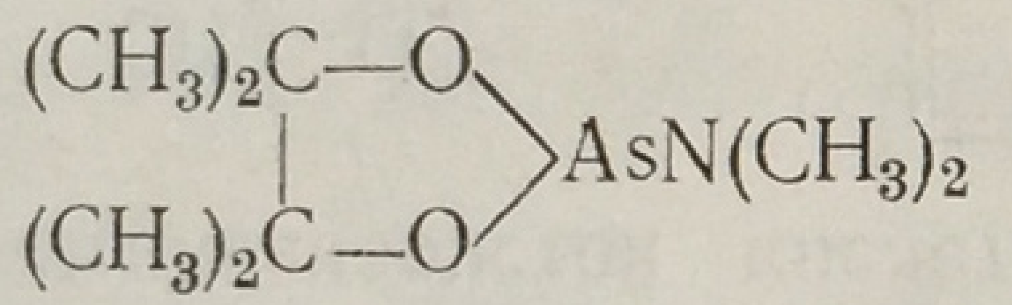
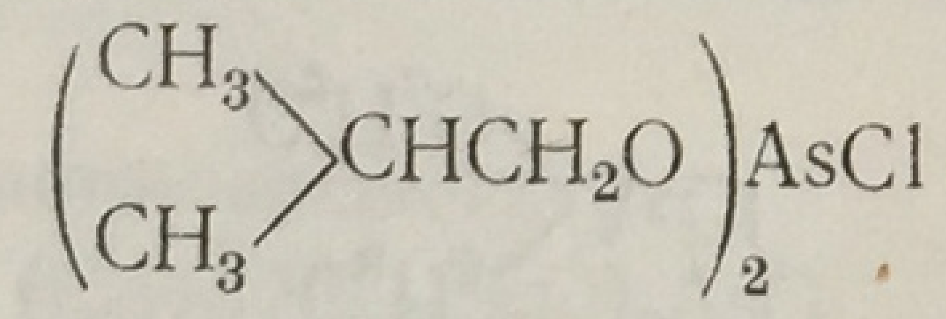
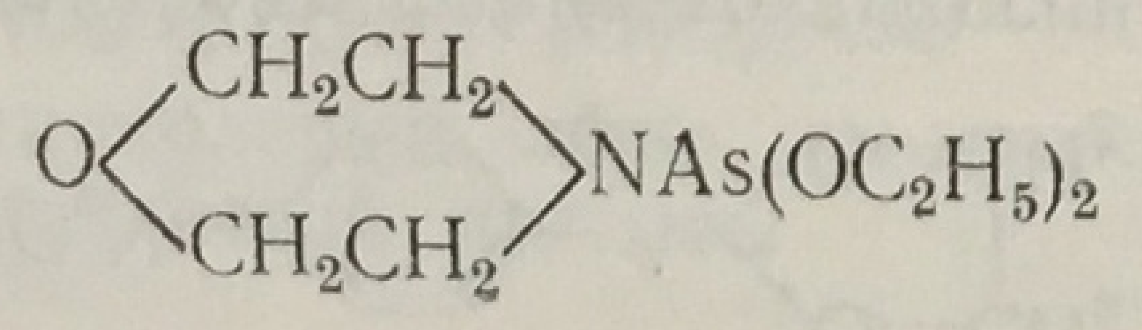
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_8H_{19}O_2As$	Диэтиловый эфир бутиларсинистой кислоты $C_4H_9As(OC_2H_5)_2$	Бутиларсиноксид, этанол	Сульфат меди, кипячение 2 *ч*	37,1	*33*
»	Бутиловый эфир диэтиларсиновой кислоты  $(C_2H_5)_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{As}OC_4H_9$	Бутиловый эфир диэтиларсинистой кислоты, двуокись селена	Бензол, нагревание 3 *ч*	12,1	*53, 54*
»	Этиловый эфир дипропиларсиновой кислоты  $(C_3H_7)_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{As}OC_2H_5$	Этиловый эфир дипропиларсинистой кислоты, окись ртути	Хлороформ, нагревание 40 *ч*	18,8	*54*
$C_8H_{19}O_3As$	Дипропиловый эфир этилмышьяковистой кислоты $C_2H_5OAs(OC_3H_7)_2$	Дихлорангидрид этилмышьяковистой кислоты, пропанол	Пиридин, диэтиловый эфир	31,9	*49*
»	То же	Дипропиловый эфир этиларсиновой кислоты	Нагревание	—	*42*
$C_8H_{19}O_4As$	Этилдипропиларсенат $(C_2H_5O)(C_3H_7O)_2AsO$	Триэтиларсенат, пропанол	Серная кислота, кипячение 4—6 *ч*	~100	*109*
»	Этилдиизопропиларсенат $(C_2H_5O)(изо\text{-}C_3H_7O)_2AsO$	Триэтиларсенат, изопропанол	То же	~100	*109*
$C_8H_8O_4NAs$	Этиленгликолевый эфир *п*-нитрофениларсинистой кислоты	*п*-Нитрофениларсинистая кислота, этиленгликоль	Нагревание, вакуум	55,4	*50*



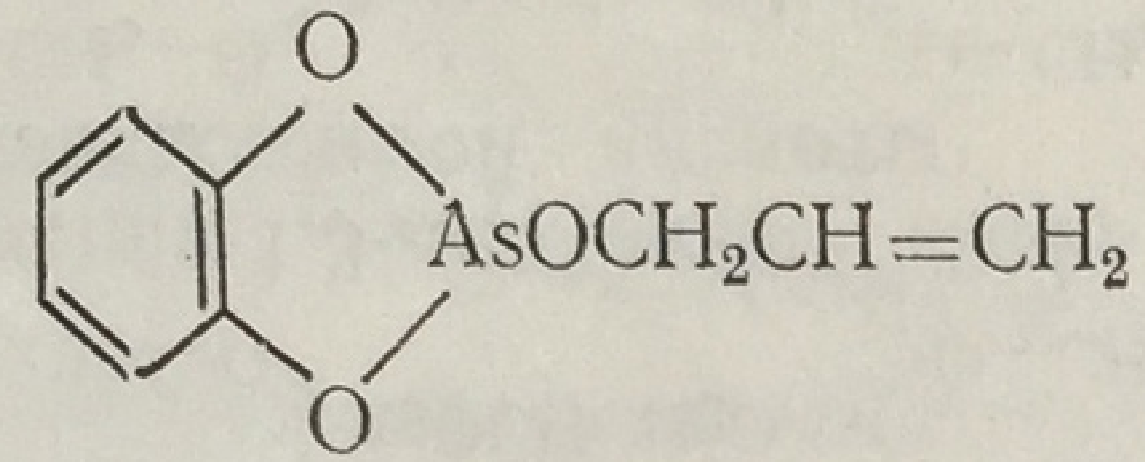
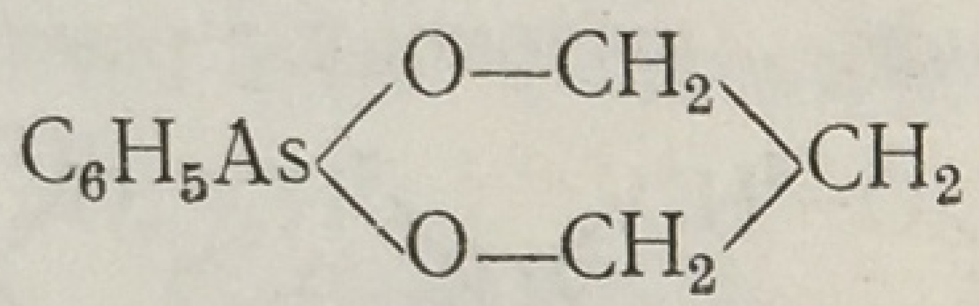
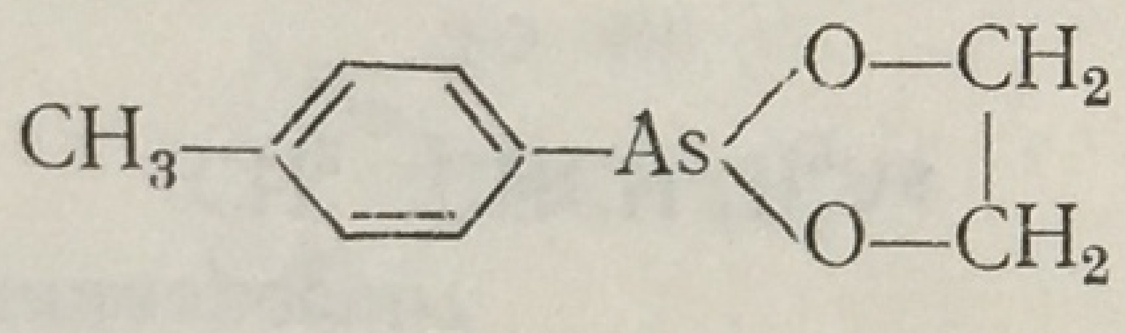
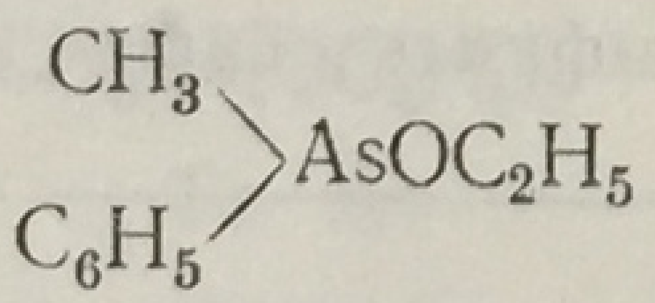
$C_8H_{10}OClAs$	Хлорангидрид фенилэтоксиарсинистой	Фенилдихлорарсин, эти-	—	80	*16*

					
$C_8H_{10}OClAs$	Хлорангидрид фенилэтоксиарсинистой кислоты 	Фенилдихлорарсин, этилат натрия	—	80	*16*
$C_8H_{10}O_2NAs$	Диметиламид пирокатехинмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид пирокатехинмышьяковистой кислоты, диметиламин	Бензол	26,3	*25*
$C_8H_{10}O_4ClAs$	Фурфуриловый эфир 1-хлорпропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты 	Этиловый эфир 1-хлорпропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты, фурфуриловый спирт	140 °C, нагревание 4 *ч*	50,2	*7*
$C_8H_{12}O_2NAs$	Фениламид диметилмышьяковистой кислоты 	Фениламинодибромарсин, метилат натрия	Диэтиловый эфир, нагревание	—	*9*
$C_8H_{12}O_3NAs$	*n*-Диметиламинофенилмышьяковистая кислота n-$(CH_3)_2NC_6H_4OAs(OH)_2$	—	—	—	*104*

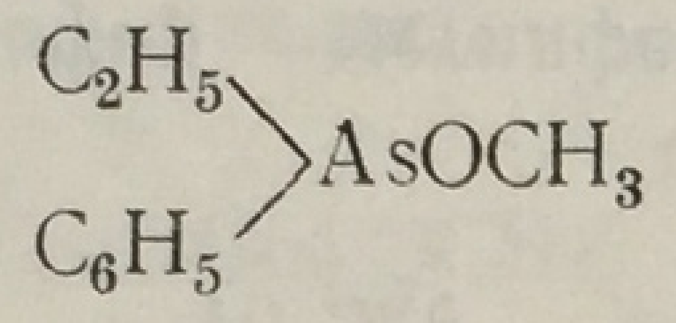
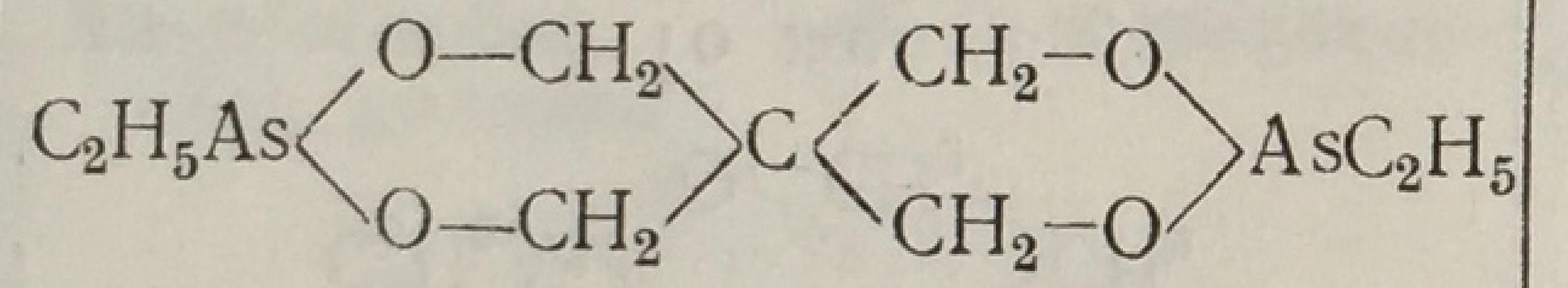
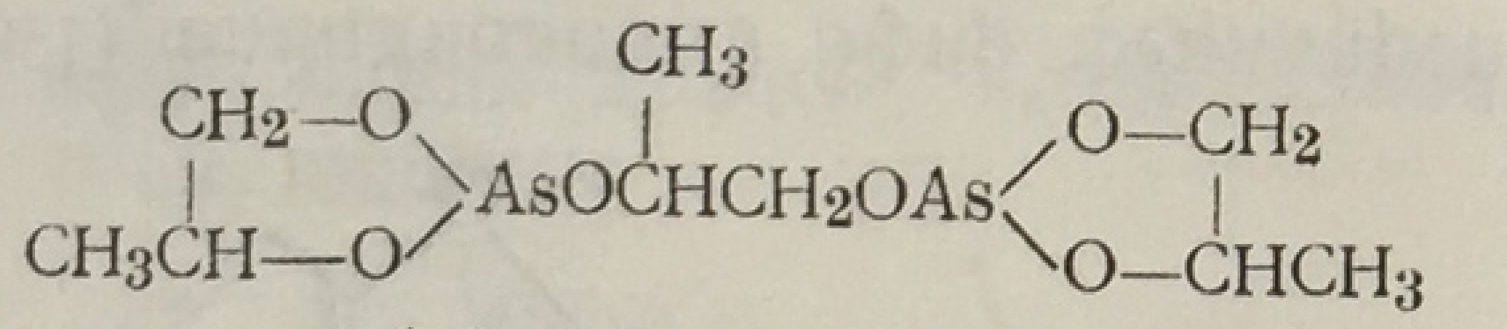
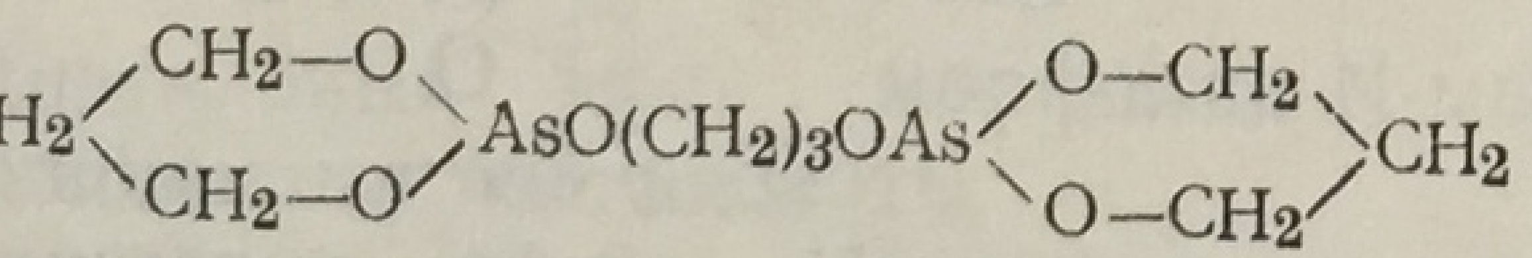
Продолжение

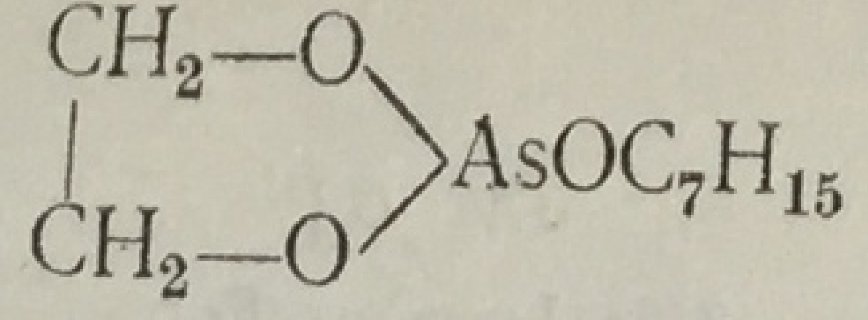
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_8H_{16}O_2ClAs$	Диизопропиловый эфир 2-хлорвиниларсинистой кислоты  $ClCH{=}CHAs\left(OCH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)_2$	2-Хлорвинилдихлорарсин, изопропилат натрия	—	—	*43*
$C_8H_{18}O_2NAs$	Диметиламид пинаконмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид пинаконмышьяковистой кислоты, диметиламин	Бензол	70,0	*25*
$C_8H_{18}O_2ClAs$	Хлорангидрид дибутилмышьяковистой кислоты $(C_4H_9O)_2AsCl$	Треххлористый мышьяк, бутанол	Нагревание 6 *ч*	—	*18*
»	То же	Трибутиларсенит, ацетилхлорид	То же	98,2	*18*, *49*
»	Хлорангидрид диизобутилмышьяковистой кислоты  $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}CHCH_2O\right)_2AsCl$	Триизобутиларсенит, ацетилхлорид	Нагревание	—	*49*
$C_8H_{18}O_3NAs$	Диэтиловый эфир морфолин-N-мышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид диэтилмышьяковистой кислоты, морфолин	Триэтиламин, толуол	—	*91*

C_9

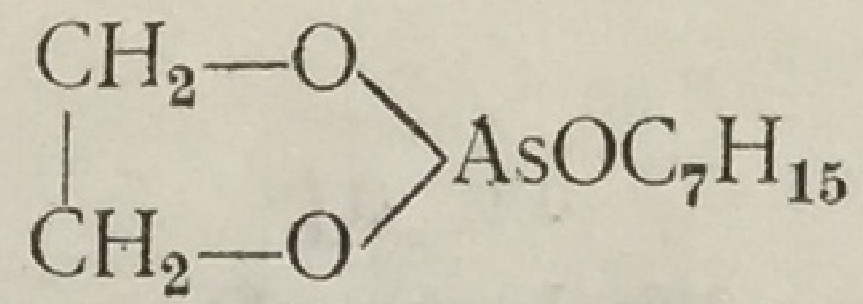
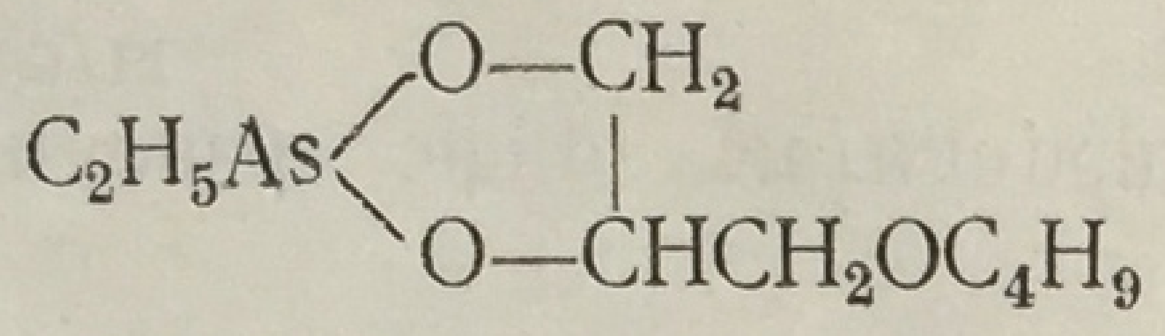
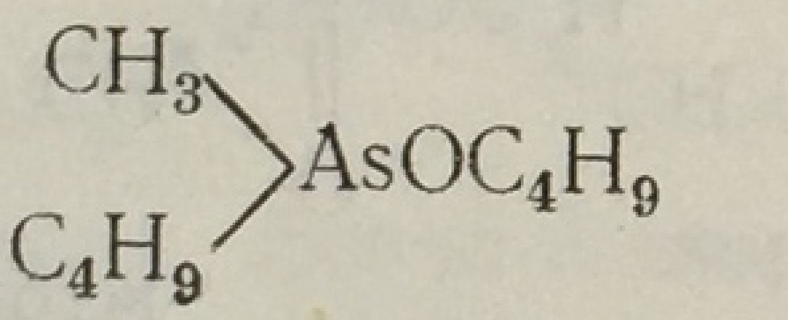
C_9					
$C_9H_9O_3As$	Аллиловый эфир пирокатехинмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид пирокатехинмышьяковистой кислоты, аллиловый спирт	Пиридин, диэтиловый эфир	63,3	*6*
$C_9H_{11}O_2As$	1,3-Пропандиоловый эфир фениларсинистой кислоты 	Фенилдихлорарсин, пропандиол-1,3	То же	62,1	*23, 32, 83*
»	То же	Фениларсиноксид, пропандиол-1,3	—	69,0	*32*
»	Этиленгликолевый эфир *n*-толиларсинистой кислоты 	*n*-Толилдихлорарсин, этиленгликоль	Пиридин, диэтиловый эфир	45,6	*23, 32, 83*
»	То же	*n*-Толиларсиноксид, этиленгликоль	—	66,4	*32*
$C_9H_{13}OAs$	Этиловый эфир метилфениларсинистой кислоты  $(CH_3)(C_6H_5)AsOC_2H_5$	Бис-(метилфениларсил)-оксид, этанол	Сульфат меди, нагревание	33,0	*35*

Продолжение

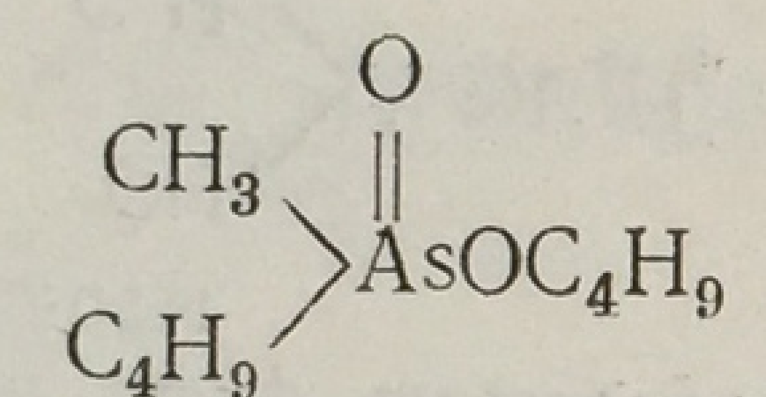
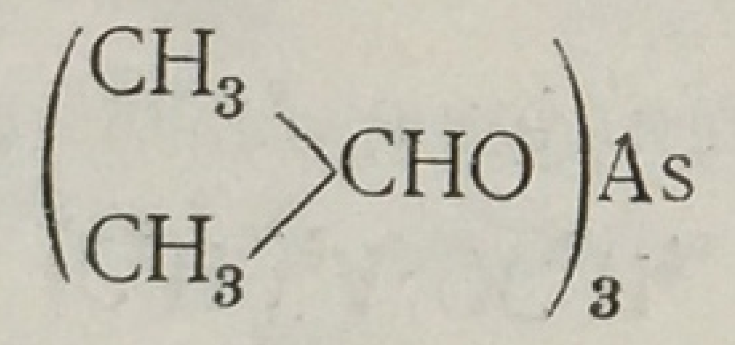
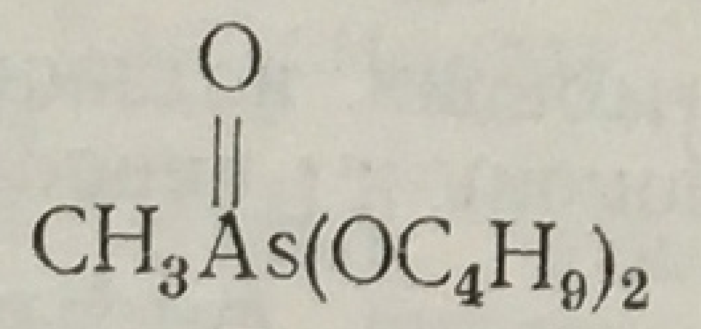
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_9H_{13}OAs$	Метиловый эфир этилфениларсинистой кислоты  $\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!AsOCH_3$	Бис-(этилфениларсил)-оксид, метанол	Сульфат меди, нагревание	20,0	*35*
$C_9H_{15}O_3As$	Триаллиларсенит $(CH_2{=}CHCH_2O)_3As$	Треххлористый мышьяк, аллиловый спирт	Диметиланилин, диэтиловый эфир	~40	*22, 71*
»	То же	Мышьяковистый ангидрид, аллиловый спирт	Окись кальция, нагревание 26 *ч*	70,5	*6*
$C_9H_{18}O_4As_2$	3,9-Диэтил-2,4,8,10-тетраокса-3,9-диарсаспиро-(5,5)-ундекан 	Диэтиловый эфир этиларсинистой кислоты, пентаэритрит	Нагревание	76,8	*107*
$C_9H_{18}O_6As_2$	Трипропан-1,2-диоловый эфир димышьяковистой кислоты 	Мышьяковистый ангидрид, пропандиол-1,2	—	—	*38*
»	Трипропан-1,3-диоловый эфир димышьяковистой кислоты 	Треххлористый мышьяк, пропандиол-1,3	Пиридин, диэтиловый эфир, нагревание 1 *ч*	7,6	*19*
$C_9H_{19}O_3As$	Гептиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, гептанол	То же	79,2	*63*

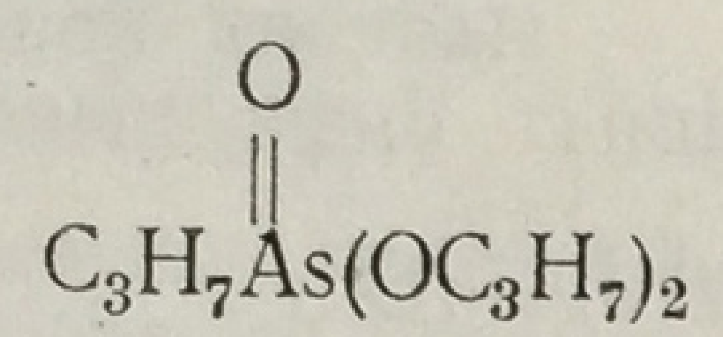
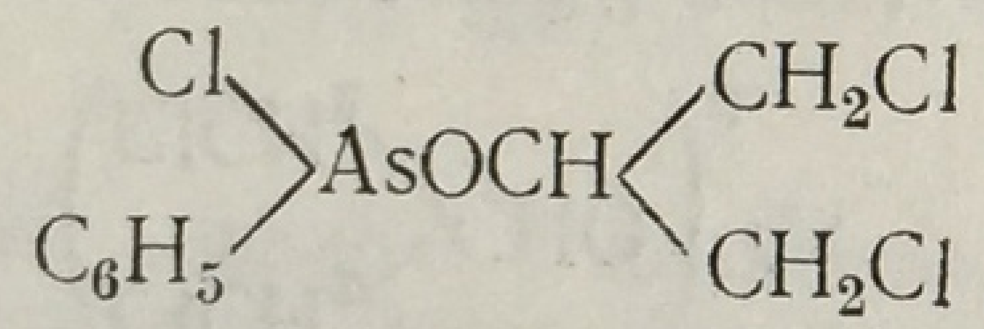
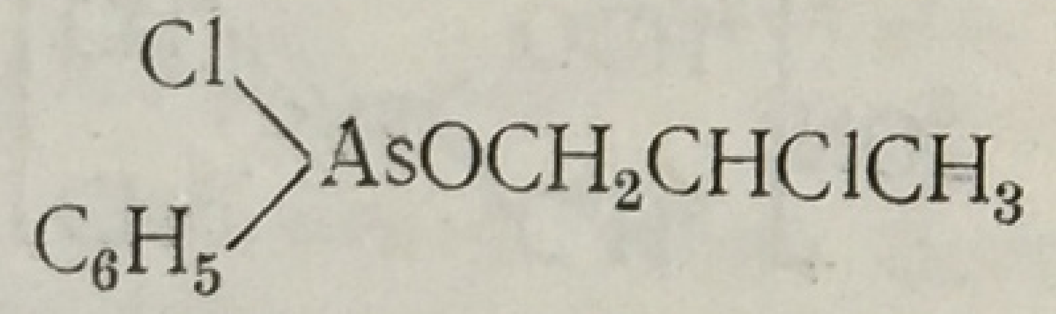
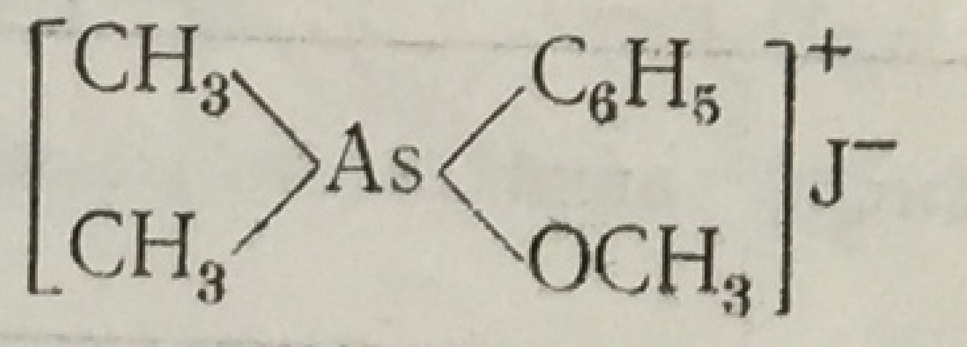


$\begin{matrix}CH_2{-}O\\ \vert\\ CH_2{-}O\end{matrix}\!>\!AsOC_7H_{15}$

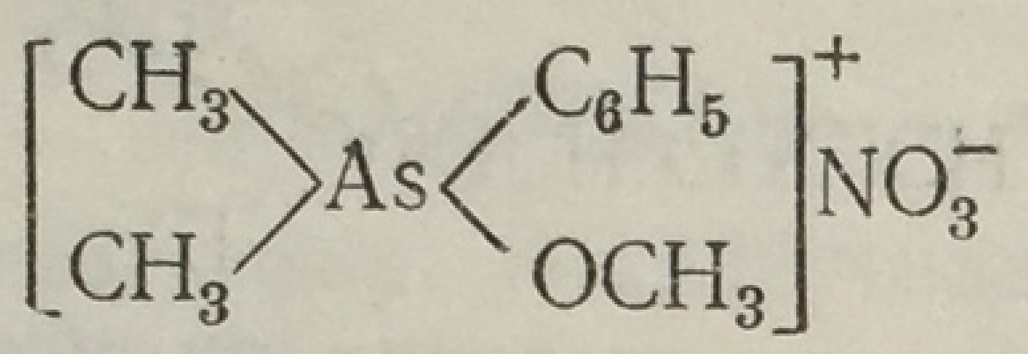
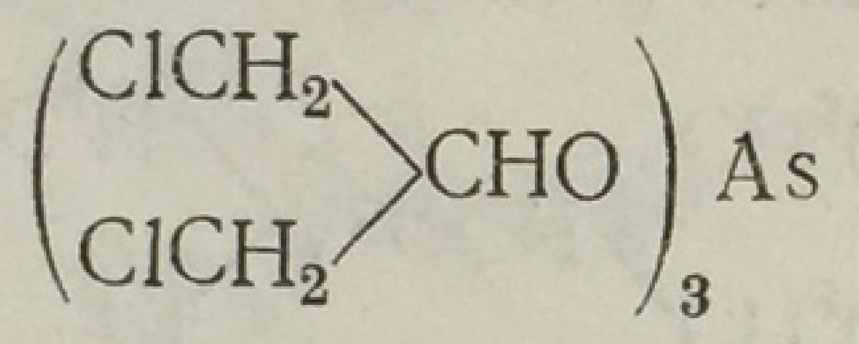
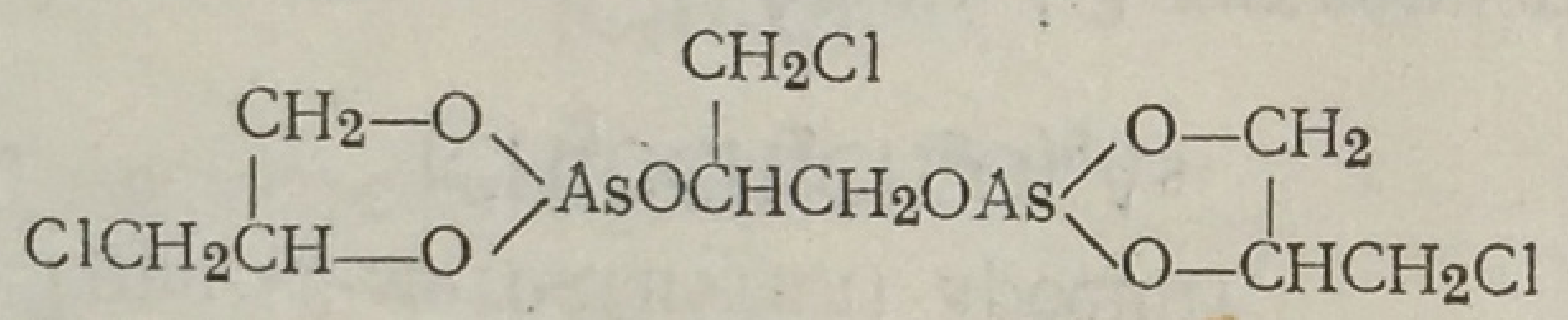
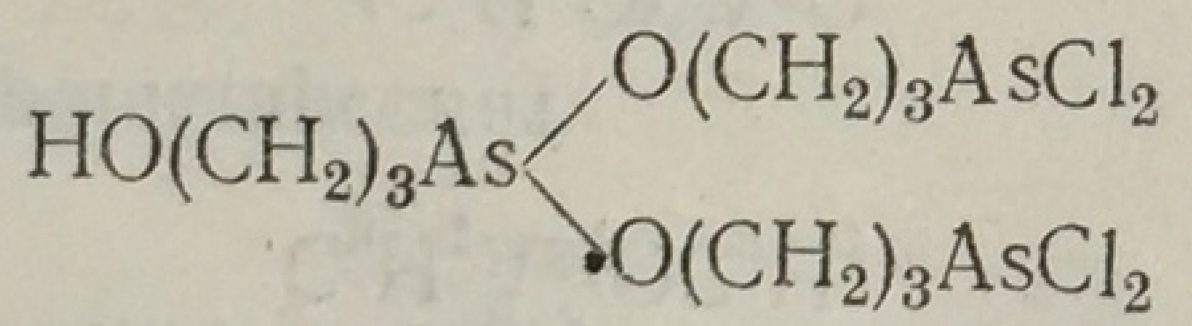
					
»	3-Бутоксипропан-1,2-диоловый эфир этиларсинистой кислоты 	Этиларсиноксид, 3-бутоксипропан-1,2-диол	130 °С, нагревание 3 *ч*	82,0	*30*
$C_9H_{21}OAs$	Пропиловый эфир дипропиларсинистой кислоты $(C_3H_7)_2AsOC_3H_7$	Бис-(дипропиларсил)-оксид, пропанол	Сульфат меди, 80 °С, 2 *ч*	76,1	*11*
»	Метиловый эфир дибутиларсинистой кислоты $(C_4H_9)_2AsOCH_3$	Бис-(дибутиларсил)-оксид, метанол	Сульфат меди, кипячение 2 *ч*	35,1	*34*
»	То же	Окись метилдибутиларсина	Нагревание	0,8	*53, 55*
»	Бутиловый эфир метилбутиларсинистой кислоты  $(CH_3)(C_4H_9)AsOC_4H_9$	Бутиловый эфир метилбутиларсиновой кислоты	То же	2,6	*54*
»	То же	Окись диметилбутиларсина	»	1,9	*53, 55*
$C_9H_{21}O_2As$	Дибутиловый эфир метиларсинистой кислоты $CH_3As(OC_4H_9)_2$	Метилдииодарсин, бутанол	Пиридин, диэтиловый эфир, нагревание 1 *ч*	63	*26*
»	То же	Дибутиловый эфир метиларсиновой кислоты	Нагревание	12,5	*53, 52*

Продолжение

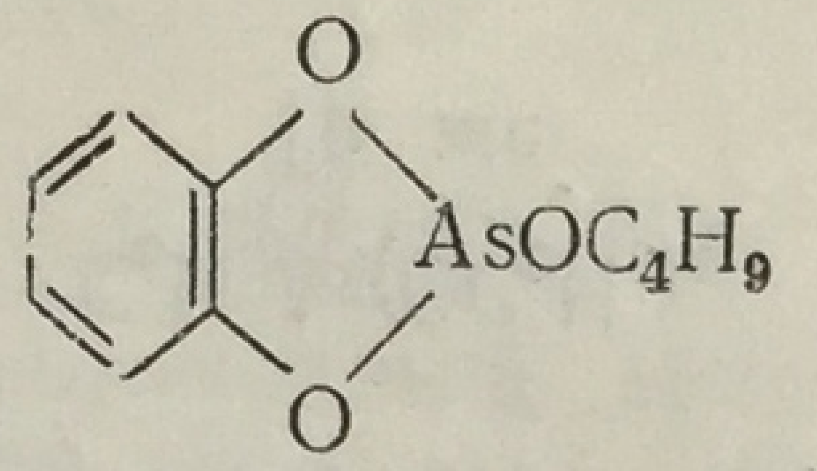
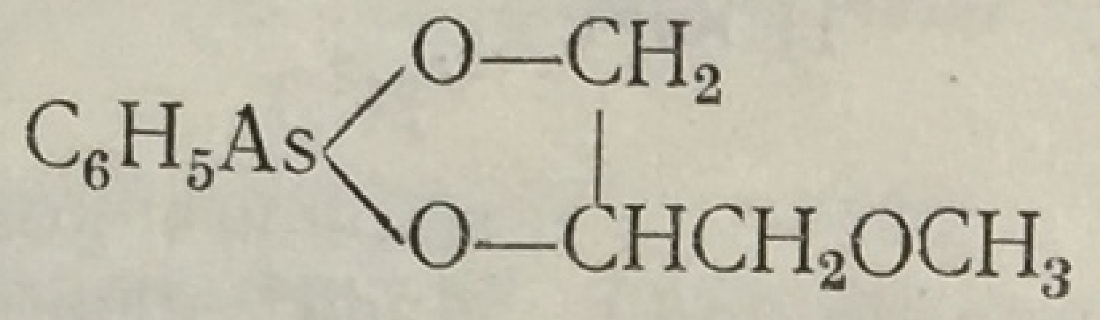
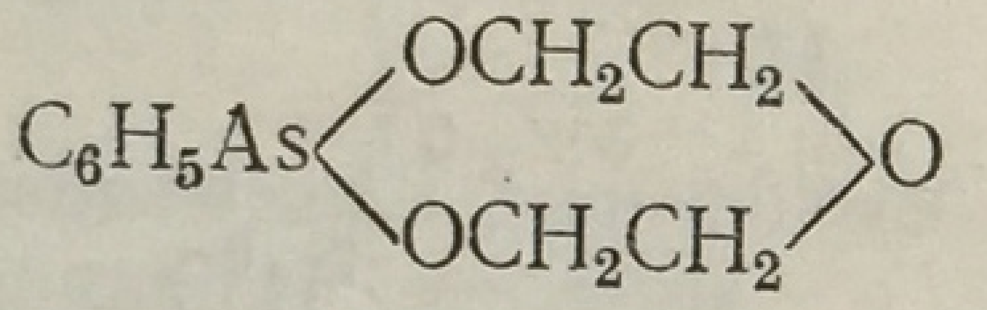
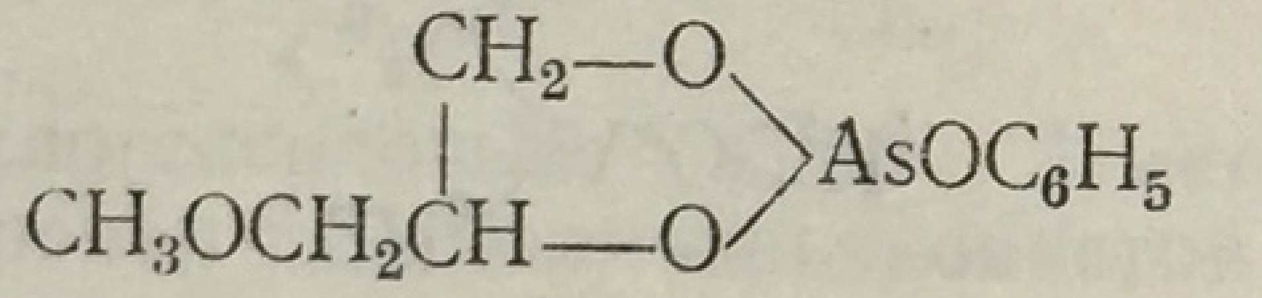
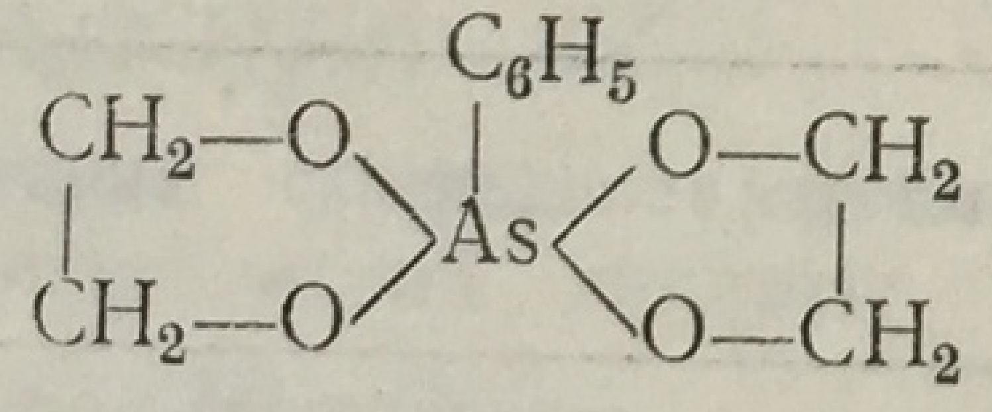
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_9H_{21}O_2As$	Дипропиловый эфир пропиларсинистой кислоты $C_3H_7As(OC_3H_7)_2$	Пропилдииодарсин, пропанол	Пиридин, диэтиловый эфир	67	*26*
»	Бутиловый эфир метилбутиларсиновой кислоты  $\overset{O}{\overset{\Vert}{(CH_3)(C_4H_9)As}}OC_4H_9$	Бутиловый эфир метилбутиларсинистой кислоты, двуокись селена	Бензол, нагревание 4 *ч*	24,9	*53, 54*
$C_9H_{21}O_3As$	Трипропиларсенит $(C_3H_7O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, пропанол	Сульфат меди, нагревание	56,75	*29, 28, 40, 49, 69, 71*
»	Триизопропиларсенит  $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CHO\right)_3As$	Треххлористый мышьяк, изопропиловый спирт	Диметиланилин, диэтиловый эфир	46,8	*22*
»	То же	Мышьяковистый ангидрид, изопропиловый спирт	Сульфат меди, нагревание	—	*69*
»	Дибутиловый эфир метиларсиновой кислоты  $CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{As}}(OC_4H_9)_2$	Дибутиловый эфир метиларсинистой кислоты, двуокись селена	Бензол, нагревание 3 *ч*	65,2	*52*
»	То же	Метиларсинат серебра, иодистый бутил	Бензол, нагревание 24 *ч*	49	*24*

»	»	Метиларсиновая кислота, бутанол	Бензол, нагревание	—	*67*
»	Дипропиловый эфир пропиларсиновой кислоты  $C_3H_7\overset{\overset{O}{\Vert}}{As}(OC_3H_7)_2$	Дипропиловый эфир пропиларсинистой кислоты, двуокись селена	Бензол, нагревание 3 *ч*	54,8	*52*
$C_9H_{21}O_4As$	Трипропиларсенат $(C_3H_7O)_3AsO$	Арсенат серебра, иодистый пропил	То же	50,6	*94, 69*
»	То же	Трипропиларсенит, бром	Охлаждение	55	*109*
$C_9H_{21}O_6As$	Трис-(2-метоксиэтил)-арсенит $(CH_3OCH_2CH_2O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, 2-метоксиэтанол	Сульфат меди, нагревание	—	*40, 71*
$C_9H_{10}OCl_3As$	Хлорангидрид фенил-1,3-дихлоризопропоксиарсинистой кислоты  $\begin{matrix}Cl\\ C_6H_5\end{matrix}\!>AsOCH<\!\begin{matrix}CH_2Cl\\ CH_2Cl\end{matrix}$	Фенилдихлорарсин, эпихлоргидрин	Выдерживают 10 суток при комнатной температуре	76,8	*41*
$C_9H_{11}OCl_2As$	Хлорангидрид фенил-2-хлорпропоксиарсинистой кислоты  $\begin{matrix}Cl\\ C_6H_5\end{matrix}\!>AsOCH_2CHClCH_3$	Фенилдихлорарсин, окись пропилена	—	90,6	*41*
$C_9H_{14}OJAs$	Иодистый диметилфенилметоксиарсоний  $\left[\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}>As<\begin{matrix}C_6H_5\\ OCH_3\end{matrix}\right]^+J^-$	Метиловый эфир метилфениларсинистой кислоты, иодистый метил	19—20 °С, нагревание 60 *ч*	—	*35*

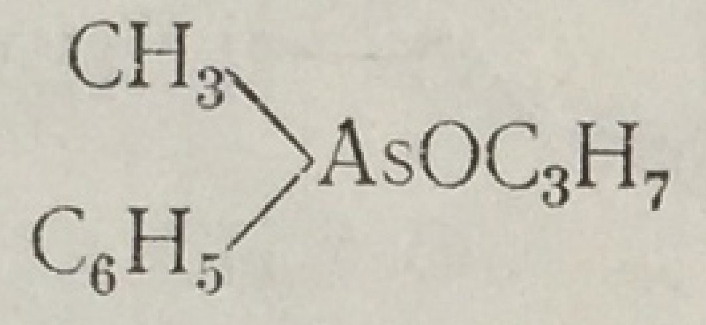
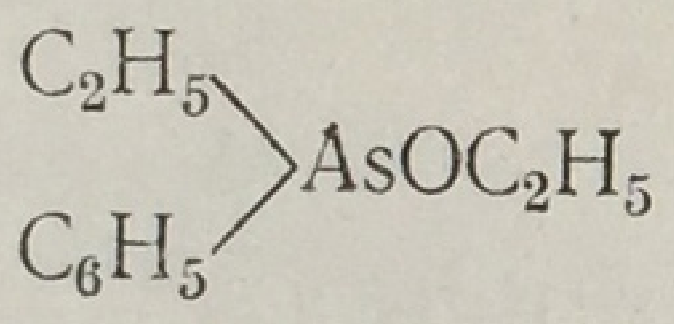
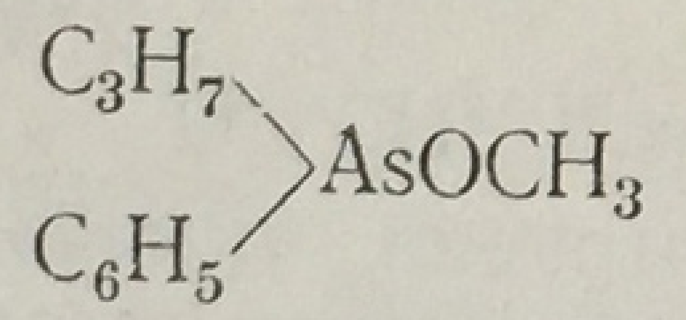
Продолжение

Полученное соединение: суммарная формула	Полученное соединение: название, структурная формула	Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
$C_9H_{14}O_4NAs$	Азотнокислый диметилфенилметоксиарсоний  $\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!As\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\OCH_3\end{matrix}\right]^+NO_3^-$	Иодистый диметилфенилметоксиарсоний, азотная кислота	Нагревание	—	68
$C_9H_{15}O_3Cl_6As$	Трис-(1,3-дихлоризопропил)-арсенит  $\left(\begin{matrix}ClCH_2\\ClCH_2\end{matrix}\!>\!CHO\right)_3As$	Треххлористый мышьяк, эпихлоргидрин	Выдерживают 10 суток при комнатной температуре	49,4	41
$C_9H_{15}O_6Cl_3As_2$	Трис-(1-хлорпропан-2,3-диол)-овый эфир димышьяковистой кислоты 	Мышьяковистый ангидрид, 1-хлорпропандиол-2,3	—	—	38
$C_9H_{19}O_3Cl_4As_2$	Бис-(3-дихлорарсилпропил)-овый эфир 3-оксипропиларсинистой кислоты  $HO(CH_2)_3As\!<\!\begin{matrix}O(CH_2)_3AsCl_2\\O(CH_2)_3AsCl_2\end{matrix}$	3-Гидроксипропиларсиновая кислота, сернистый ангидрид, соляная кислота	—	—	79
$C_9H_{22}O_4FAs$	Трипропиловый эфир гидроксифтормышьяковой кислоты $(F)(HO)As(OC_3H_7)_3$	Трипропиларсенат, трехфтористый мышьяк, пропанол	Смешение	—	110
C_{10}					

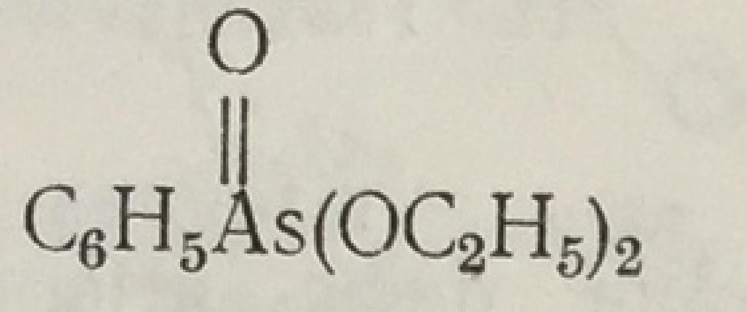
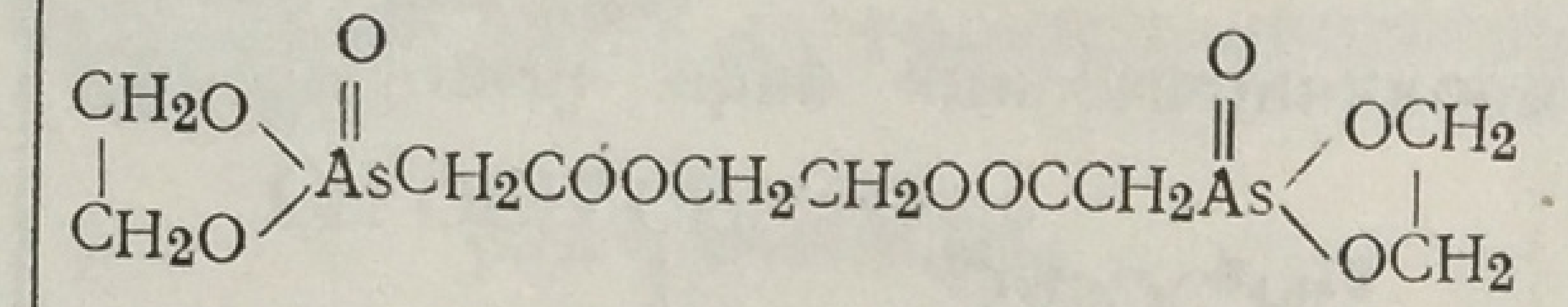
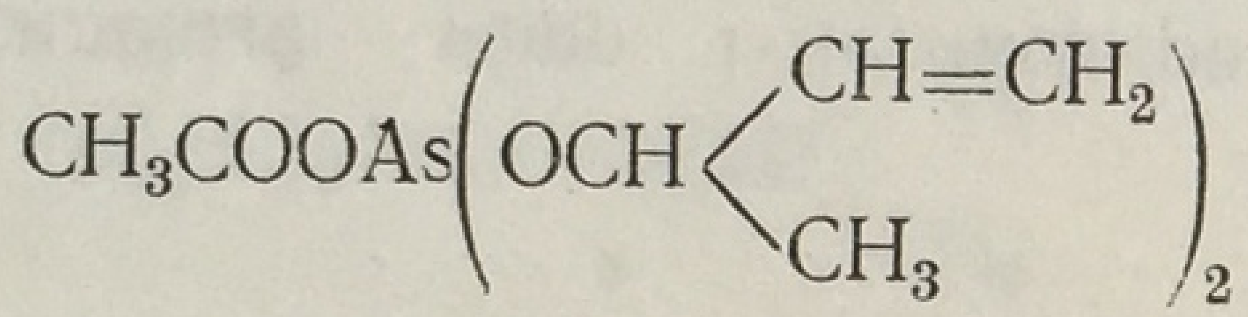
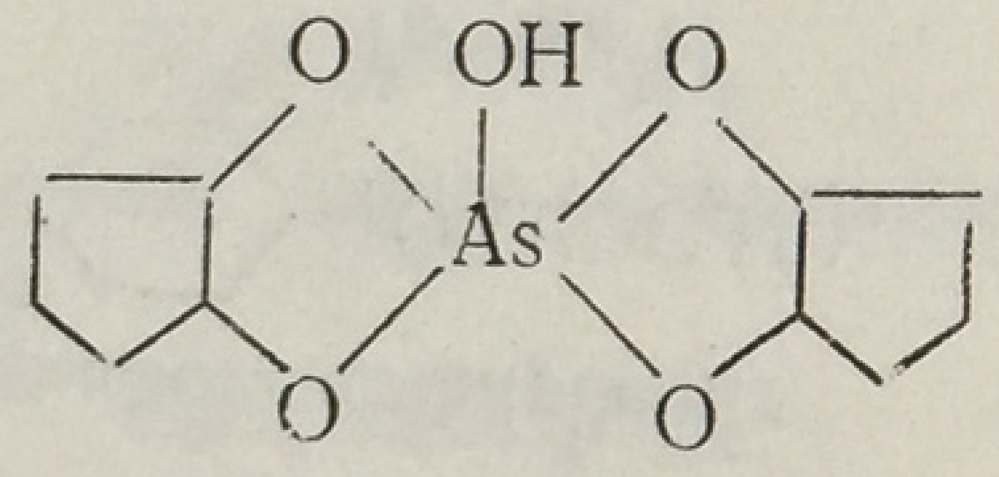
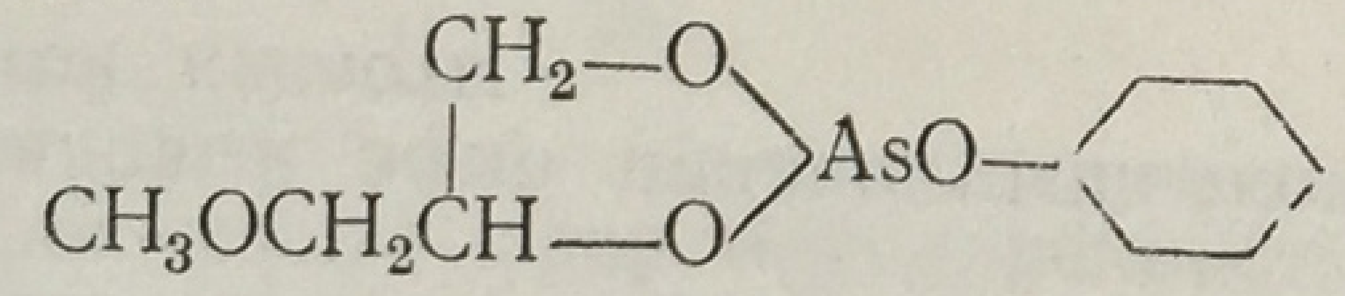
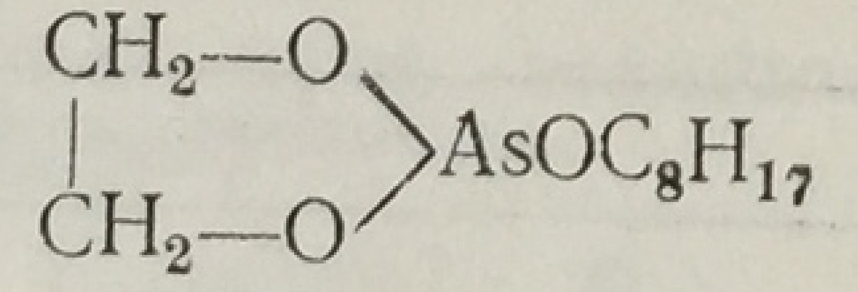
$C_{10}H_{13}O_3As$	Бутиловый эфир пирокатехинмышьяковистой кислоты	Хлорангидрид пирокатехинмышьяковистой ки-	Пиридин, бензол	35,8	48

$C_{10}H_{13}O_3As$	Бутиловый эфир пирокатехинмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид пирокатехинмышьяковистой кислоты, бутанол	Пиридин, бензол	35,8	*48*
»	1-Метоксипропан-2,3-диоловый эфир фениларсинистой кислоты 	Фенилдихлорарсин, 1-метоксипропандиол-2,3	Пиридин, диэтиловый эфир	62,5	*23, 83*
»	Диэтиленгликолевый эфир фениларсинистой кислоты 	Фенилдихлорарсин, диэтиленгликоль	То же	50,3	*23, 32, 83*
»	То же	Фениларсиноксид, диэтиленгликоль	—	59,8	*32*
$C_{10}H_{13}O_4As$	Фениловый эфир 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты, фенол	Пиридин, диэтиловый эфир	22,0	*19*
»	Диэтиленгликолевый эфир фениларсиновой кислоты 	Фениларсиновая кислота, этиленгликоль	Уксусный ангидрид, нагревание	—	*67*

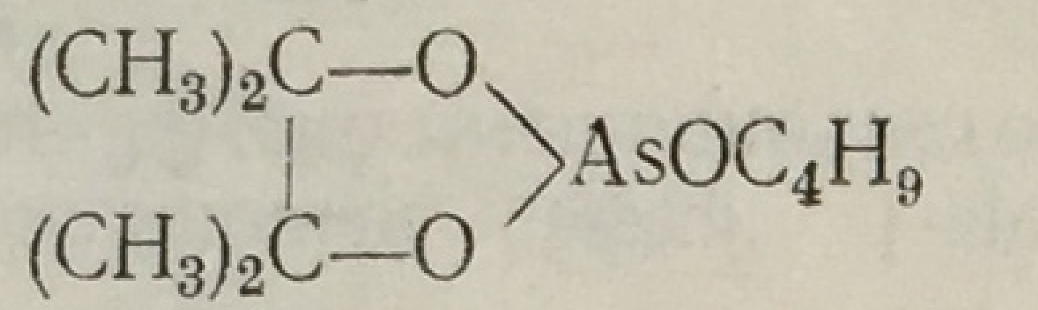
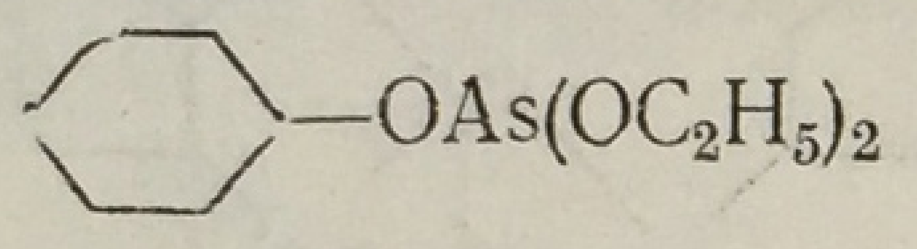
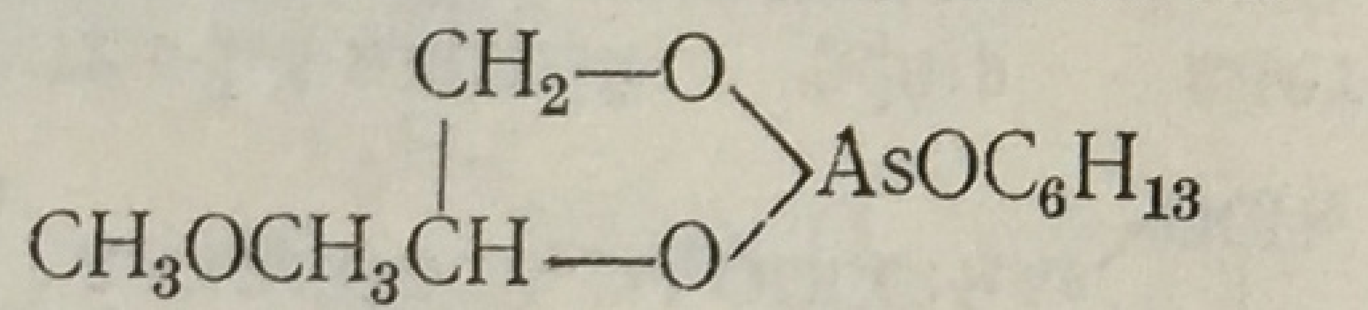
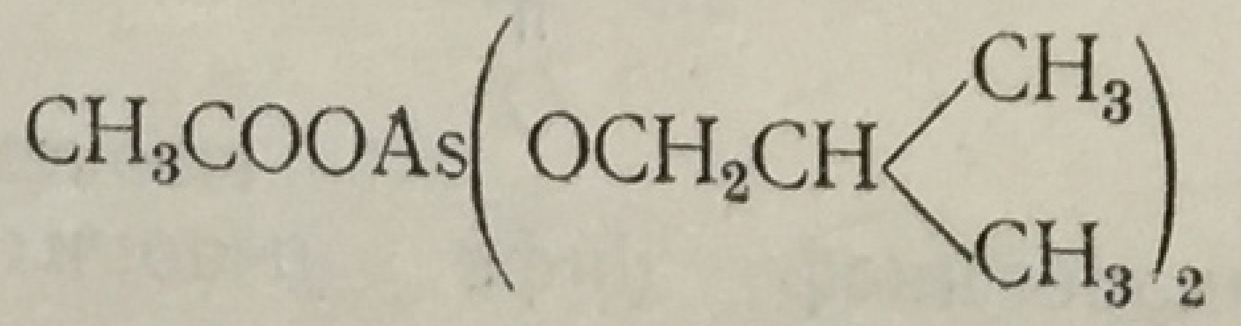
Продолжение

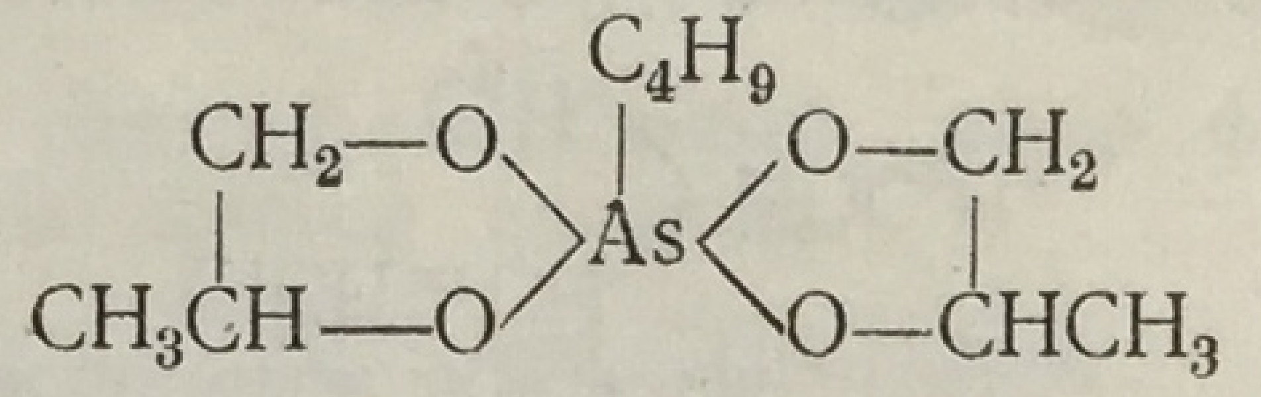
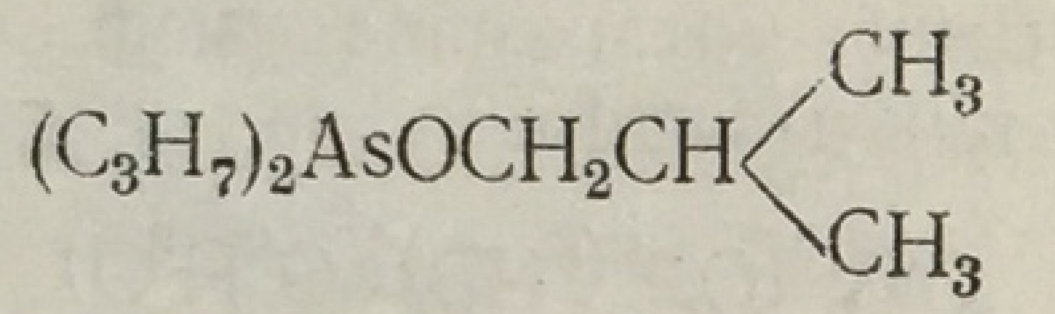
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{10}H_{15}OAs$	Пропиловый эфир метилфениларсинистой кислоты  $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big>AsOC_3H_7$	Бис-(метилфениларсил)-оксид, пропанол	Сульфат меди, нагревание	63,0	*35*
»	Этиловый эфир этилфениларсинистой кислоты  $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big>AsOC_2H_5$	Бис-(этилфениларсил)-оксид, этанол	То же	35,0	*35*
»	То же	Серебряная соль этилфениларсиновой кислоты, иодистый этил	Бензол, нагревание 3 *ч*	—	*93*
»	Метиловый эфир пропилфениларсинистой кислоты  $\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big>AsOCH_3$	Бис-(пропилфениларсил)-оксид, метанол	Сульфат меди, нагревание	26,0	*35*
$C_{10}H_{15}O_2As$	Диэтиловый эфир фениларсинистой кислоты $C_6H_5As(OC_2H_5)_2$	Фенилдихлорарсин, этилат натрия	Диэтиловый эфир, нагревание	61,3	*14, 12*
»	То же	Фенилдихлорарсин, триэтоксистибин	140 °C, нагревание 1 *ч*	24,0	*92*
»	»	Фениларсиноксид, метанол	—	40—60	*31*

$C_{10}H_{15}O_3As$	Диэтиловый эфир фениларсиновой	Фениларсинат серебра	

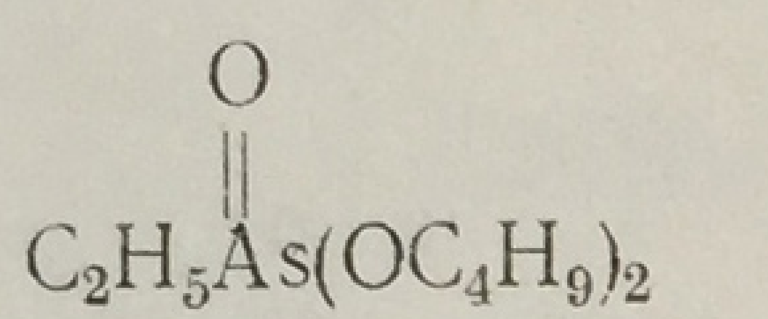
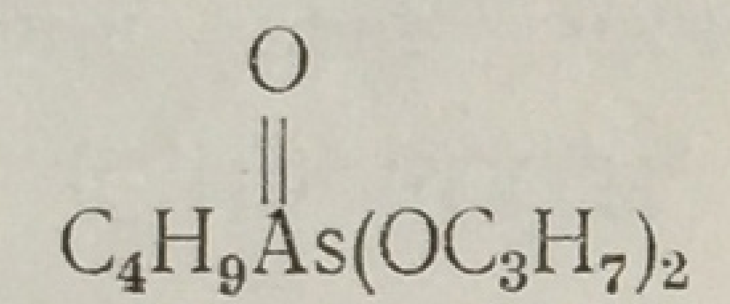
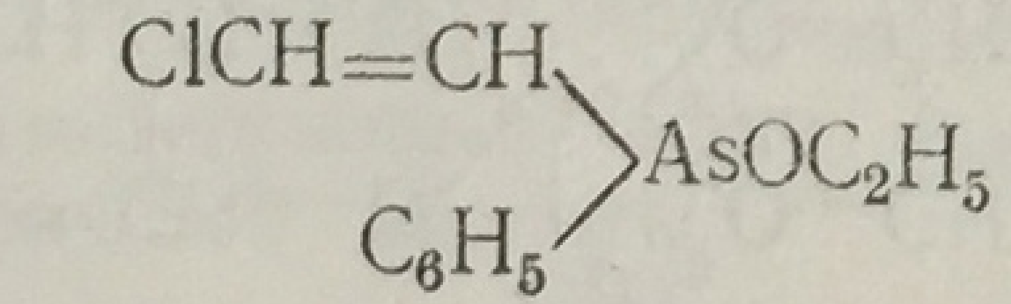
$C_{10}H_{15}O_3As$	Диэтиловый эфир фениларсиновой кислоты  $C_6H_5\overset{O}{\overset{\Vert}{As}}(OC_2H_5)_2$	Фениларсинат серебра, иодистый этил	Диэтиловый эфир, 100 °C	—	12
$C_{10}H_{16}O_{10}As_2$	Триэтиленгликолевый эфир диарсонуксусной кислоты 	Арсонуксусная кислота, этиленгликоль	—	—	73
$C_{10}H_{17}O_4As$	Дибутен-1,3-иловый эфир ацетомышьяковистой кислоты 	Трибутен-1,3-иларсенит, уксусный ангидрид	Нагревание	—	106
$C_{10}H_{17}O_5As$	Дициклопентан-1,2-диоловый эфир мышьяковой кислоты 		—	—	73
$C_{10}H_{19}O_4As$	Циклогексиловый эфир 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты, циклогексанол	Пиридин, диэтиловый эфир	38.3	19
$C_{10}H_{21}O_3As$	Октиловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, октанол	То же	49,2	47, 63

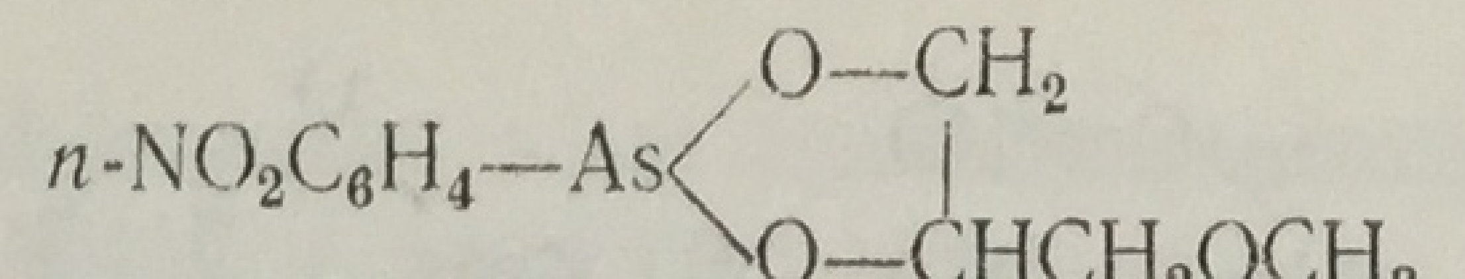
Продолжение

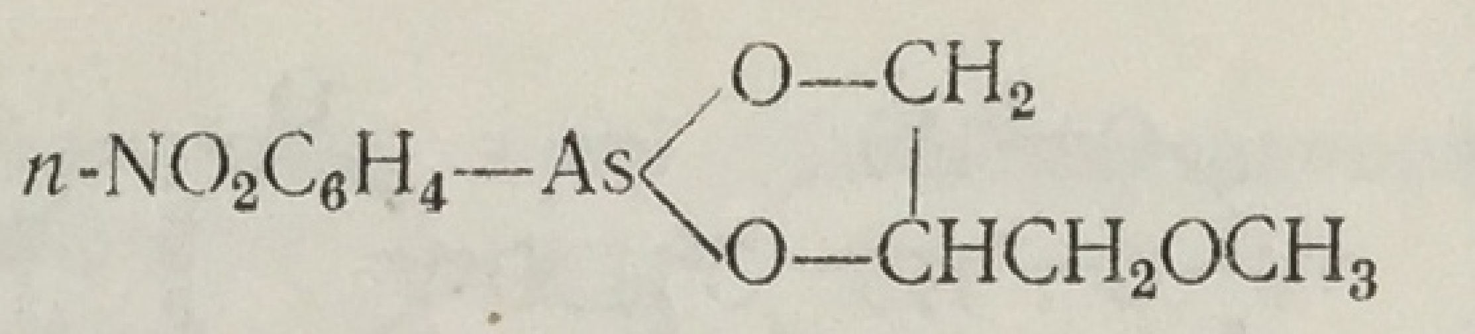
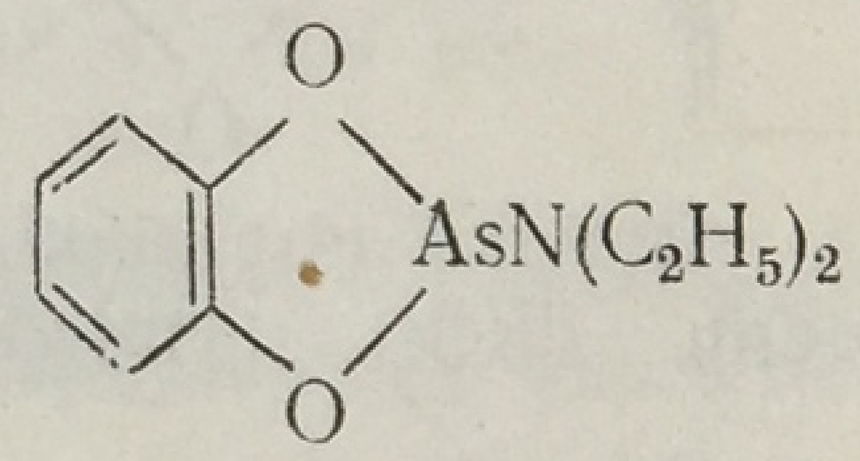
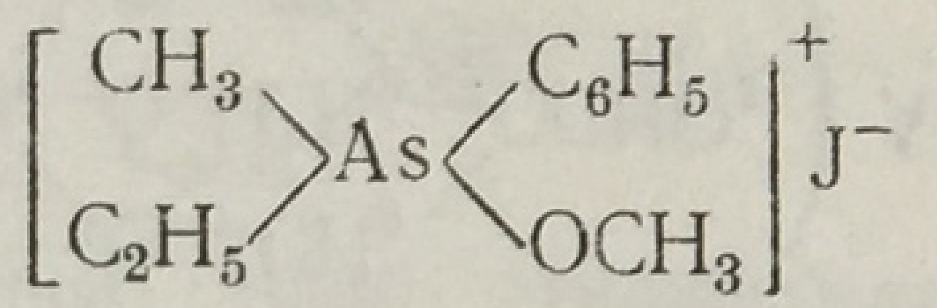
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{10}H_{21}O_3As$	Бутиловый эфир пинаконмышьяковистой кислоты  $(CH_3)_2C{-}O{>}AsOC_4H_9$, $(CH_3)_2C{-}O$	Хлорангидрид пинаконмышьяковистой кислоты, бутанол	Пиридин, диэтиловый эфир, нагревание	—	48
»	Диэтилциклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, этанол	То же, 1 *ч*	12,5	108
»	То же	Хлорангидрид диэтилмышьяковистой кислоты, циклогексанол	»	14,3	108
»	»	Триэтиларсенит, трициклогексиларсенит	Нагревание до 130 °C, 2 *ч*	—	108
$C_{10}H_{21}O_4As$	Гексиловый эфир 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты  $CH_2{-}O{>}AsOC_6H_{13}$, $CH_3OCH_3CH{-}O$	Хлорангидрид 1-метоксипропан-2-3-диолмышьяковистой кислоты, гексанол	Пиридин, диэтиловый эфир	58,3	19
»	Дибутиловый эфир ацетомышьяковистой кислоты $CH_3COOAs(OC_4H_9)_2$	Трибутиларсенит, уксусный ангидрид	140—146 °C, нагревание 7 *ч*	—	49
»	Диизобутиловый эфир ацетомышьяковистой кислоты  $CH_3COOAs\left(OCH_2CH{<}{CH_3 \atop CH_3}\right)_2$	Триизобутиларсенит, уксусный ангидрид	—	—	49

»	Дипропан-1,2-диоловый эфир бутиларсиновой кислоты 	Бутиларсиновая кислота, пропандиол-1,2	Бензол, нагревание	—	67
$C_{10}H_{23}OAs$	Бутиловый эфир дипропиларсинистой кислоты $(C_3H_7)_2AsOC_4H_9$	Бис-(дипропиларсил)-оксид, бутанол	Нагревание	77,3	11
»	Изобутиловый эфир дипропиларсинистой кислоты  $(C_3H_7)_2AsOCH_2CH(CH_3)_2$	Бис-(дипропиларсил)-оксид, изобутанол	То же	83,6	11
»	Этиловый эфир дибутиларсинистой кислоты $(C_4H_9)_2AsOC_2H_5$	Бис-(дибутиларсил)-оксид, этанол	Сульфат меди, кипячение 2 *ч*	64,8	34
$C_{10}H_{23}O_2As$	Дибутиловый эфир этиларсинистой кислоты $C_2H_5As(OC_4H_9)_2$	Этилдиодарсин, бутанол	Пиридин, диэтиловый эфир	70	26
»	То же	Бутиловый эфир диэтиларсиновой кислоты	Нагревание	2,0	54, 53
»	»	Дибутиловый эфир этиларсиновой кислоты	То же	19,6	53, 52
»	Дипропиловый эфир бутиларсинистой кислоты $C_4H_9As(OC_3H_7)_2$	Бутиларсиноксид, пропанол	Сульфат меди, кипячение 2 *ч*	64,4	33
$C_{10}H_{23}O_3As$	Дибутиловый эфир этилмышьяковистой кислоты $C_2H_5OAs(OC_4H_9)_2$	Хлорангидрид дибутилмышьяковистой кислоты, этанол	Пиридин, диэтиловый эфир	—	49

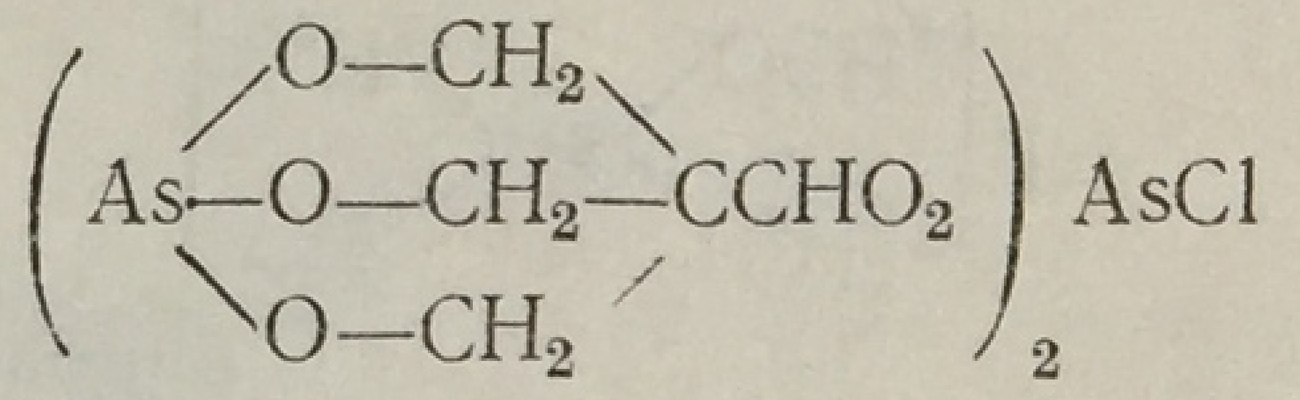
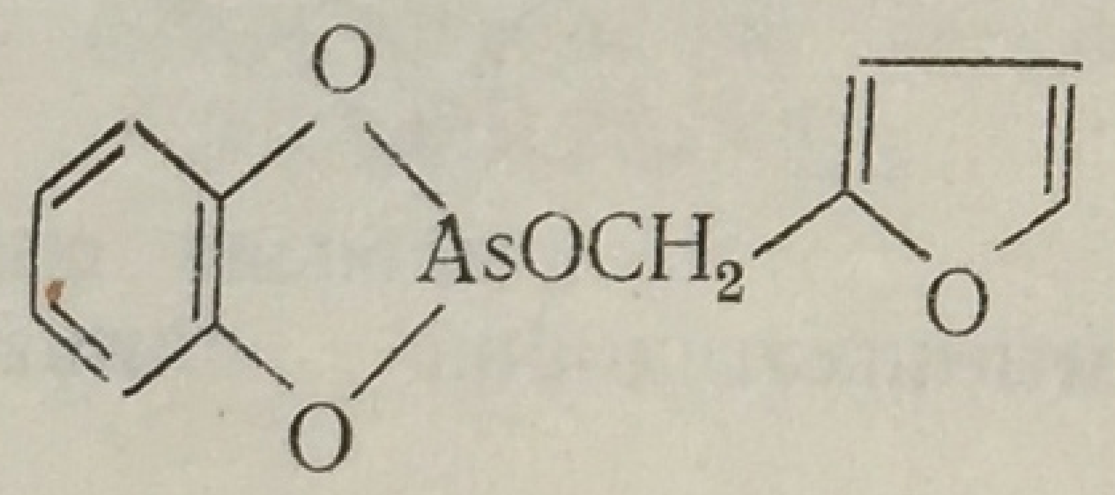
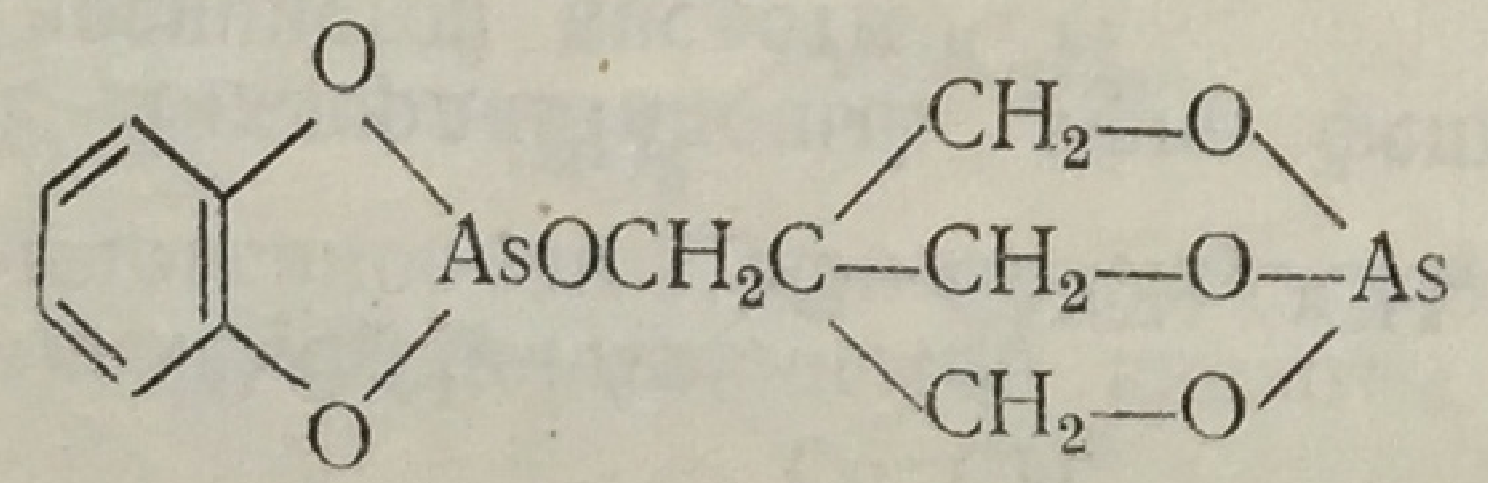
Продолжение

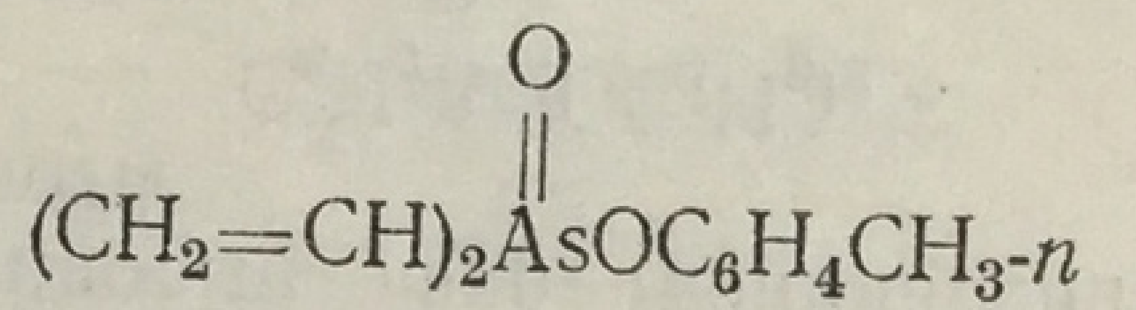
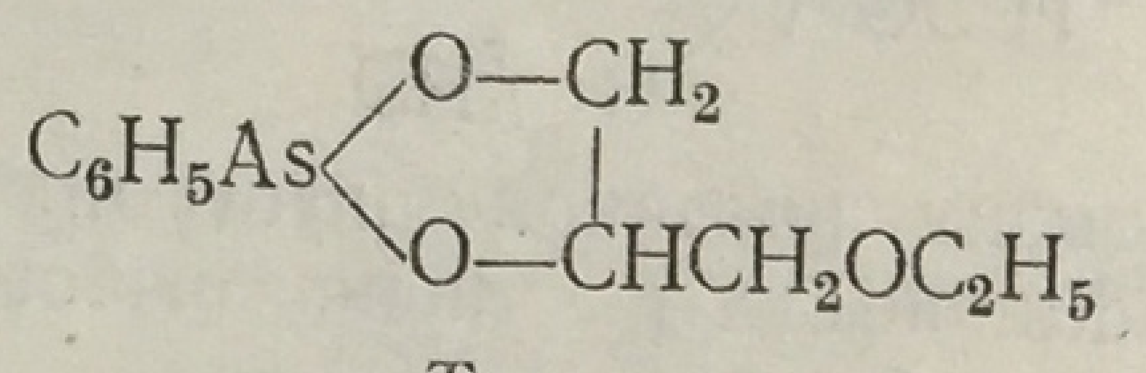
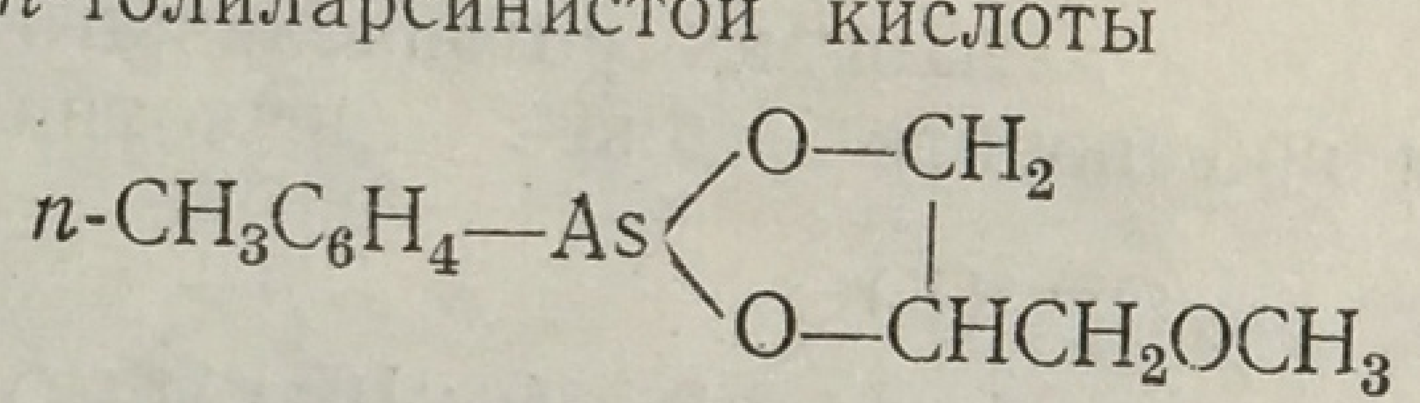
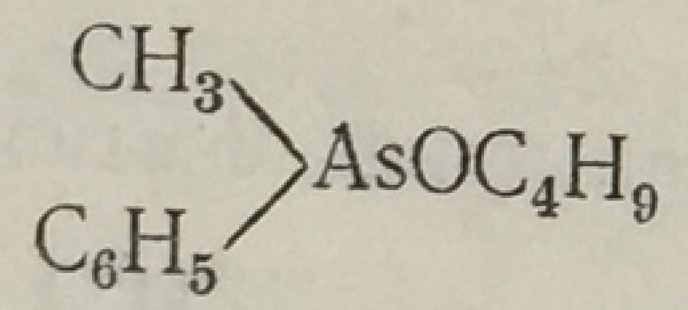
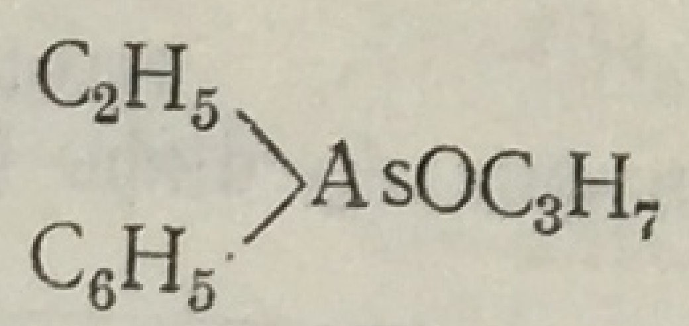
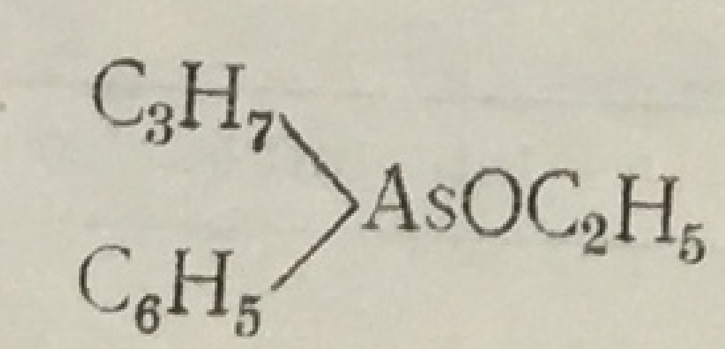
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{10}H_{23}O_3As$	Дибутиловый эфир этиларсиновой кислоты  $C_2H_5\overset{\overset{\displaystyle O}{\parallel}}{As}(OC_4H_9)_2$	Дибутиловый эфир этиларсинистой кислоты, двуокись селена	Бензол, нагревание 3 *ч*	60,0	*52*
»	Дипропиловый эфир бутиларсиновой кислоты  $C_4H_9\overset{\overset{\displaystyle O}{\parallel}}{As}(OC_3H_7)_2$	Бутиларсиновая кислота, пропанол	Бензол, нагревание	—	*67*
$C_{10}H_{23}O_4As$	Этилди-*трет*-бутиларсенат $(C_2H_5O)[(CH_3)_3CO]_2AsO$	Триэтиларсенат, триметилкарбинол	Кипячение	~100	*109*
$C_{10}H_9O_2Cl_6As$	2,2,2,2′,2′,2′-Гексахлордиэтиловый эфир фениларсинистой кислоты $C_6H_5As(OCH_2CCl_3)_2$	Фениларсиноксид, 2,2,2-трихлорэтанол	Кипячение 2 *ч*, нагревание в вакууме	73,51	*45*
»	То же	Аллиловый эфир фениларсинистой кислоты, 2,2,2-трихлорэтанол	—	48,3	*45*
$C_{10}H_{12}OClAs$	Этиловый эфир 2-хлорвинилфениларсинистой кислоты  $\begin{matrix} ClCH{=}CH \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big\rangle AsOC_2H_5$	2-Хлорвинилфенилхлорарсин, этилат натрия	Этанол, нагревание 20 *мин*	—	*85*
$C_{10}H_{12}O_5NAs$	1-Метоксипропан-2,3-диоловый эфир *п*-нитрофениларсинистой кислоты	*п*-Нитрофениларсинистая кислота, 1-метоксипропандиол-2,3	Нагревание, вакуум	50,5	*50*


$n\text{-}NO_2C_6H_4\text{—}As\Big\langle\begin{matrix} O\text{—}CH_2 \\ \qquad | \\ O\text{—}CHCH_2OCH_3 \end{matrix}$

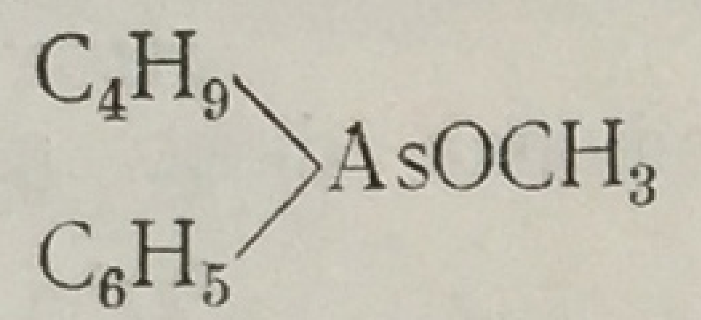
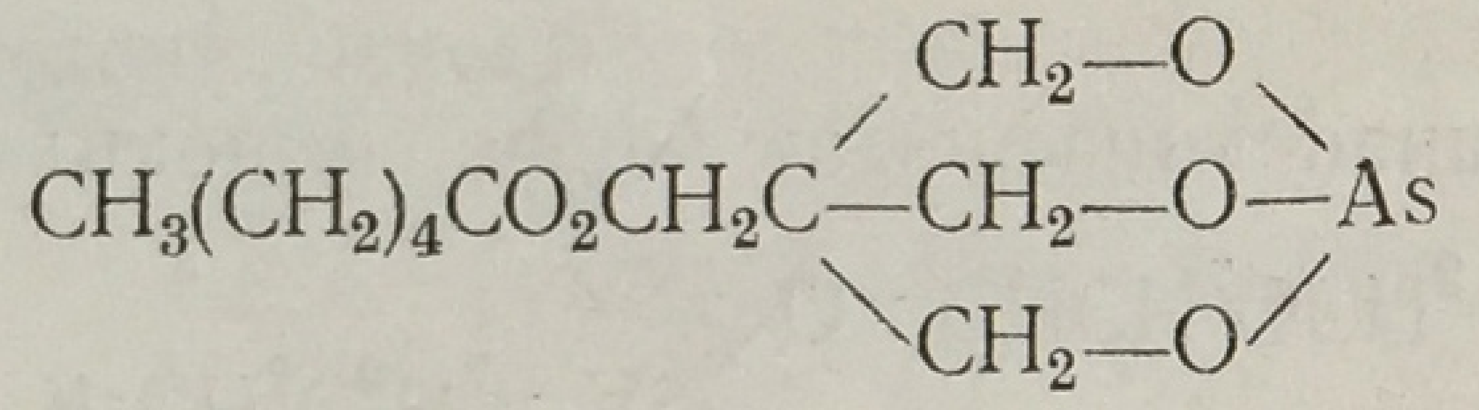
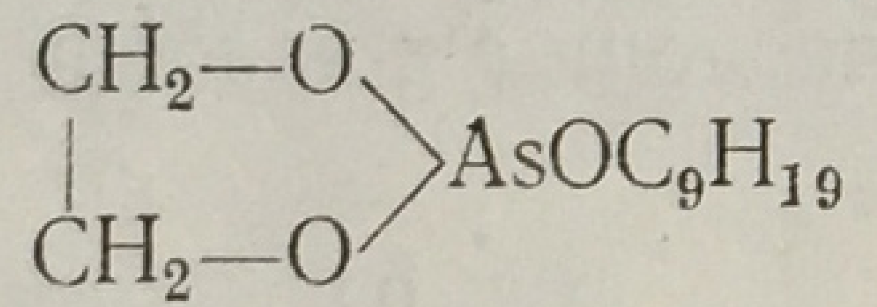
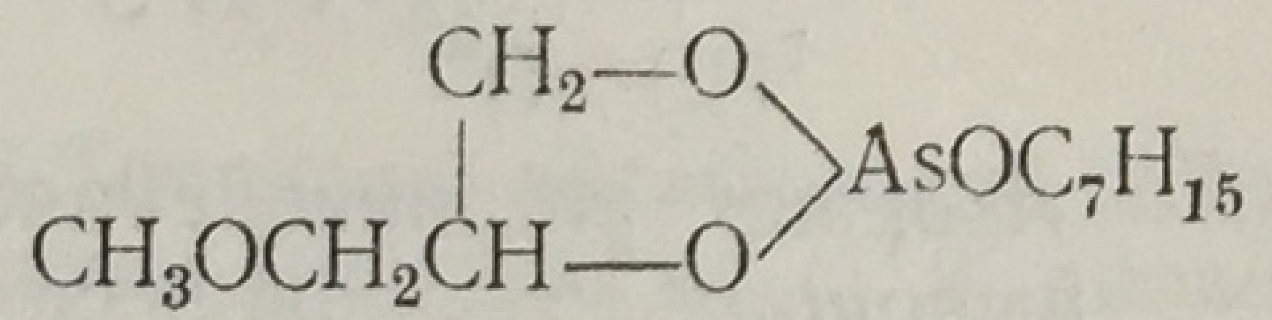
	 $n\text{-}NO_2C_6H_4\text{—}As\langle^{O\text{—}CH_2}_{O\text{—}CHCH_2OCH_3}$				
$C_{10}H_{13}O_2Cl_2As$	2,2′-Дихлордиэтиловый эфир фениларсинистой кислоты $C_6H_5As(OCH_2CH_2Cl)_2$	Фенилдихлорарсин, окись этилена	Выдерживают 10 суток при комнатной температуре	96,0	*41*
»	То же	Фениларсиноксид, этиленхлоргидрин	—	40—60	*31*
$C_{10}H_{14}O_2NAs$	Диэтиламид пирокатехинмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид пирокатехинмышьяковистой кислоты, диэтиламин	Бензол	28,3	*25*
$C_{10}H_{14}O_5NAs$	Диэтиловый эфир *n*-нитрофенилмышьяковистой кислоты $n\text{-}O_2NC_6H_4OAs(OC_2H_5)_2$	—	—	—	*104*
$C_{10}H_{16}OJAs$	Иодистый метилэтилфенилметоксиарсоний  $\left[\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\rangle As\langle\begin{matrix}C_6H_5\\OCH_3\end{matrix}\right]^+J^-$	Пропиловый эфир этилфениларсинистой кислоты, иодистый метил	Выдерживают 120 *ч* при 20—30 °C	—	*35*
$C_{10}H_{16}O_2NAs$	Фениламид диэтилмышьяковистой кислоты $(C_2H_5O)_2AsNHC_6H_5$	Фениламинодибромарсин, этилат натрия	Диэтиловый эфир, нагревание	—	*9*
	То же	Хлорангидрид диэтилмышьяковистой кислоты, анилин	Триэтиламин, толуол	—	*91*

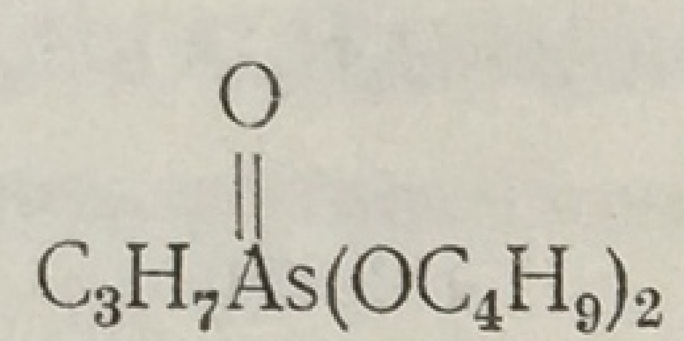
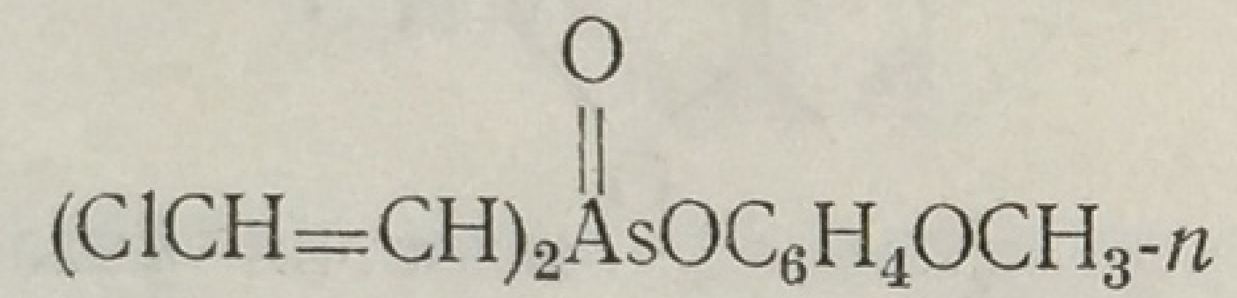
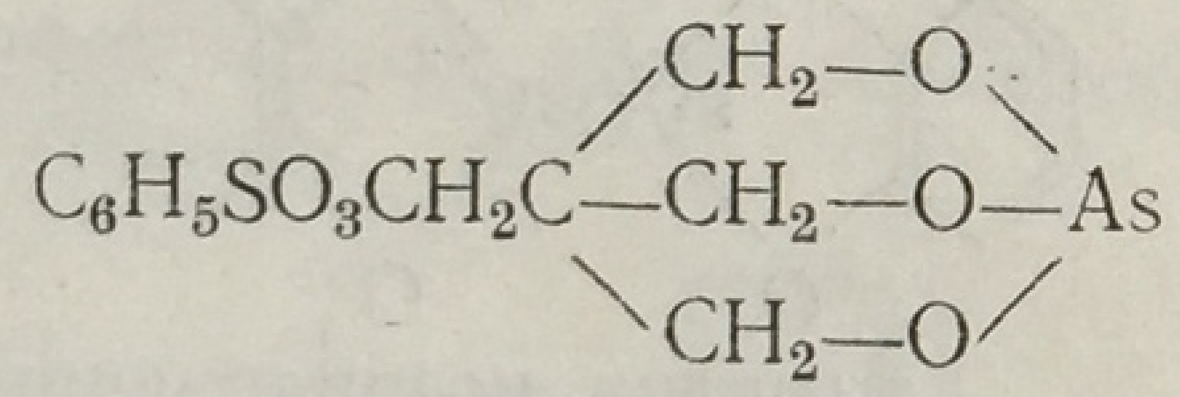
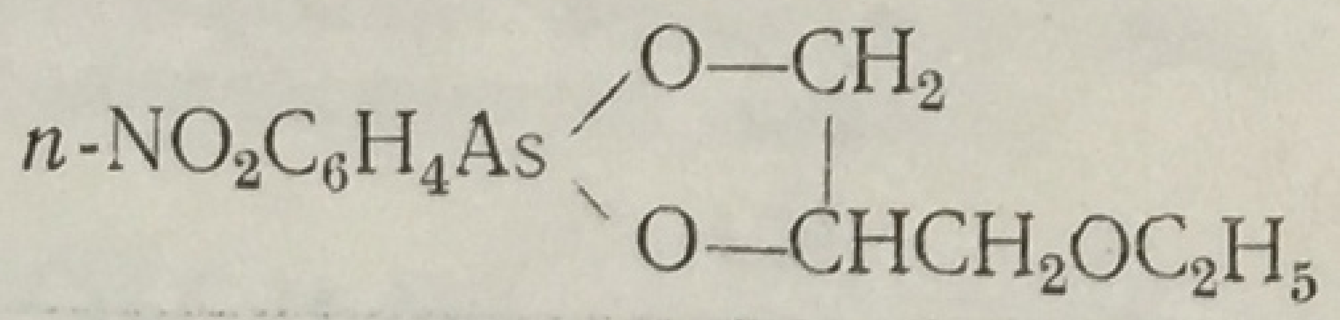
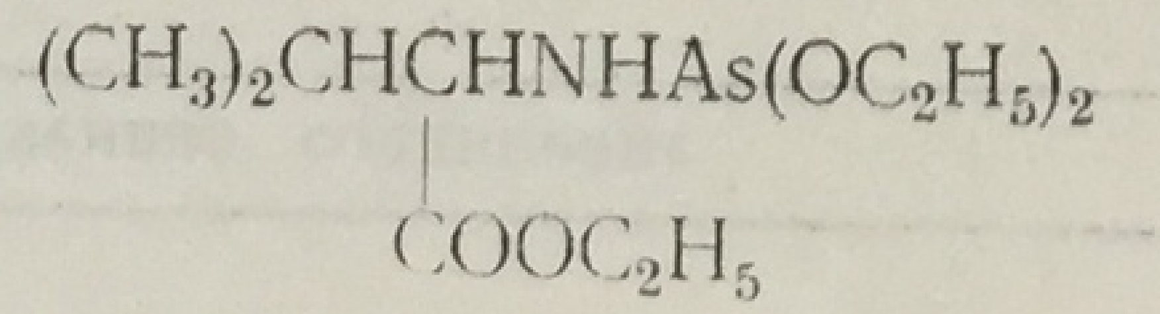
Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{10}H_{16}O_8ClAs_3$	Бис-(1-оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан)-хлорарсин 	(1-Оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан)-дихлорарсин, 1-оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан	Вакуум, 200—220 °С, нагревание 2 ч	88,4	*107*
$C_{10}H_{20}O_4ClAs$	2,2′-Диэтоксидиэтиловый эфир 2-хлорвиниларсинистой кислоты $ClCH{=}CHAs(OCH_2CH_2OCH_2CH_3)_2$	2-Хлорвинилдихлорарсин, 2-этоксиэтилат натрия	—	—	43
C_{11}					
$C_{11}H_9O_4As$	Фурфуриловый эфир пирокатехинмышьяковистой кислоты 	Этиловый эфир пирокатехинмышьяковистой кислоты, фурфуриловый спирт	Нагревание	—	7
$C_{11}H_{12}O_6As_2$	3,5,8-Триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан-1-оксиметил-(1′,3′-диокса-2′-арсиндан) 	1-Оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан, этиловый эфир пирокатехинмышьяковистой кислоты	»	80,2	*107*

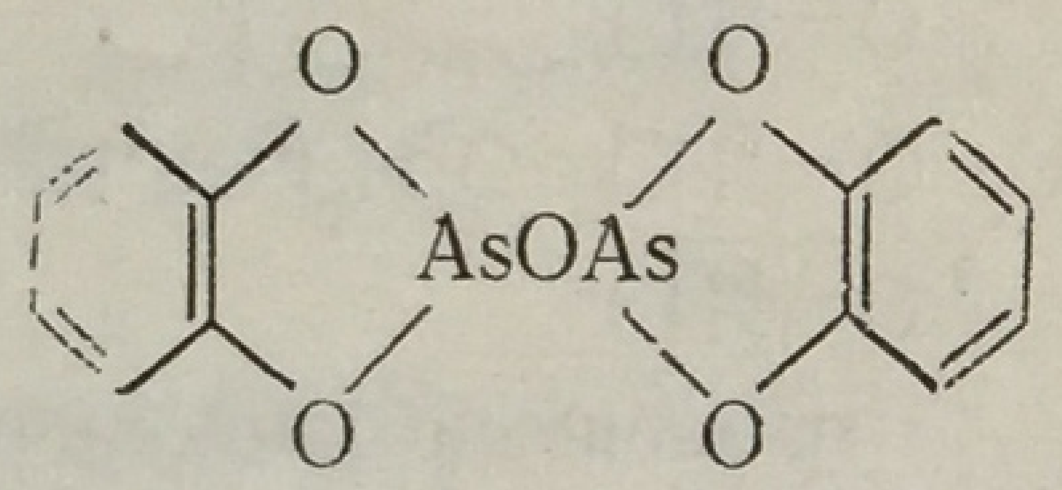
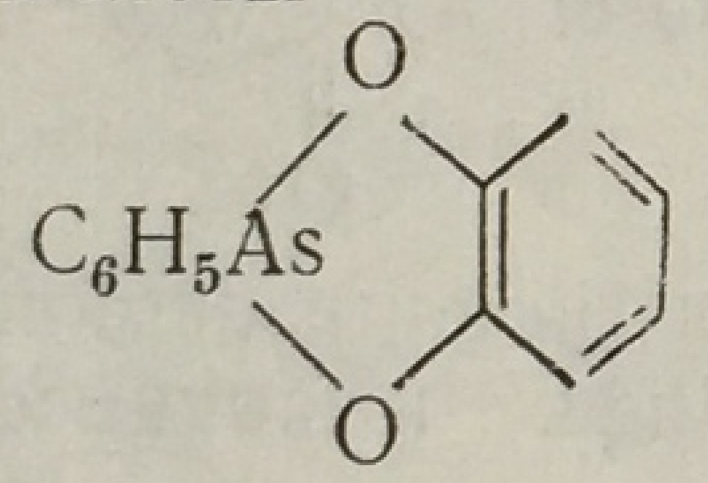
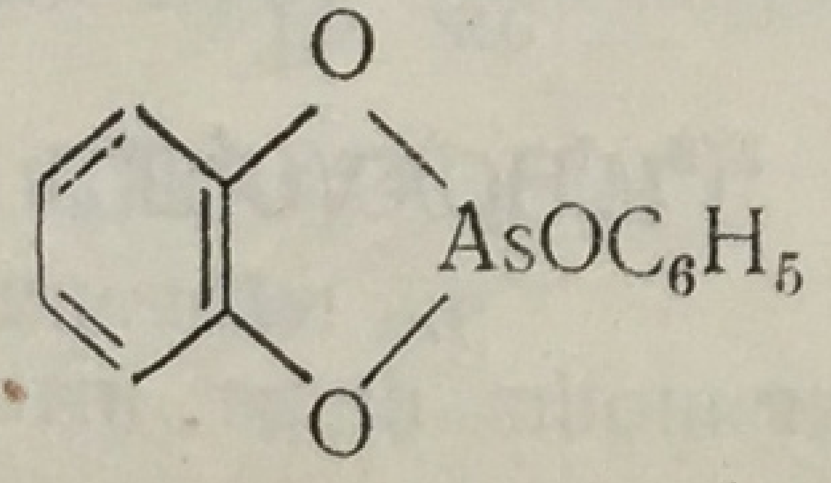
$C_{11}H_{13}O_2As$	*n*-Толиловый эфир дивиниларсиновой кислоты  $(CH_2{=}CH)_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{As}OC_6H_4CH_3\text{-}n$	—	—	—	*104*
$C_{11}H_{15}O_3As$	1-Этоксипропан-2,3-диоловый эфир фениларсинистой кислоты 	Фенилдихлорарсин, 1-этоксипропандиол-2,3	—	65,3	*23, 32, 83*
»	То же	Фениларсиноксид, 1-этоксипропандиол-2,3	—	74,3	*32*
»	1-Метоксипропан-2,3-диоловый эфир *n*-толиларсинистой кислоты 	*n*-Толилдихлорарсин, 1-метоксипропандиол-2,3	—	—	*23, 83*
$C_{11}H_{17}OAs$	Бутиловый эфир метилфениларсинистой кислоты  $(CH_3)(C_6H_5)AsOC_4H_9$	Бис-(метилфениларсил)-оксид, бутанол	Сульфат меди, нагревание	85,6	*35*
»	Пропиловый эфир этилфениларсинистой кислоты  $(C_2H_5)(C_6H_5)AsOC_3H_7$	Бис-(этилфениларсил)-оксид, пропанол	То же	61,5	*35*
»	Этиловый эфир пропилфениларсинистой кислоты  $(C_3H_7)(C_6H_5)AsOC_2H_5$	Бис-(пропилфениларсил)-оксид, этанол	»	30,0	*35*

Продолжение

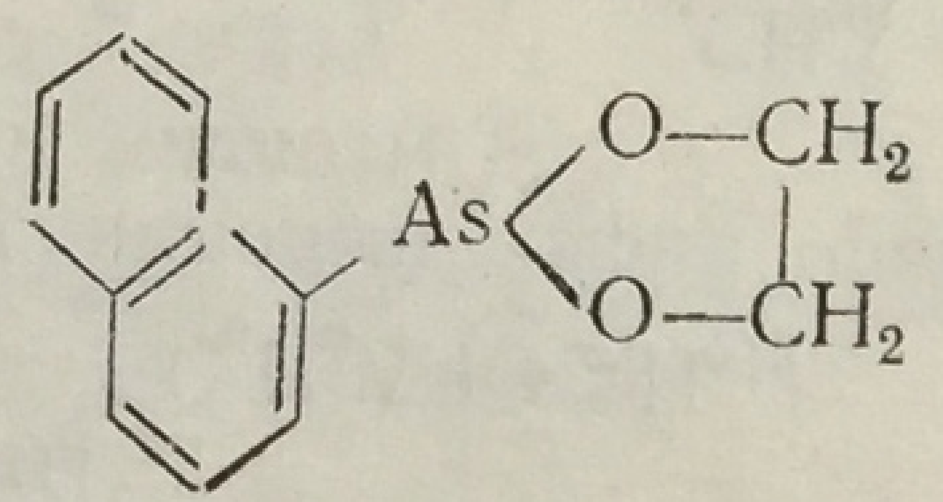
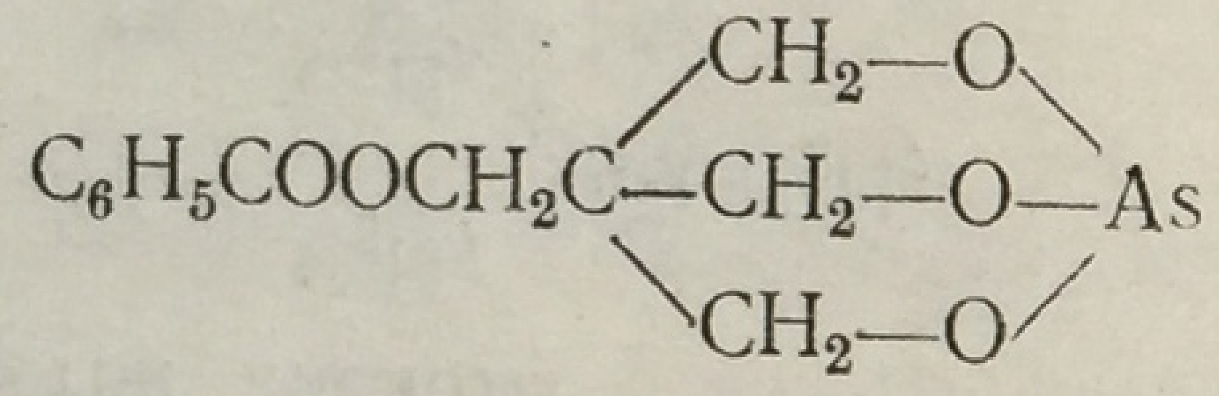
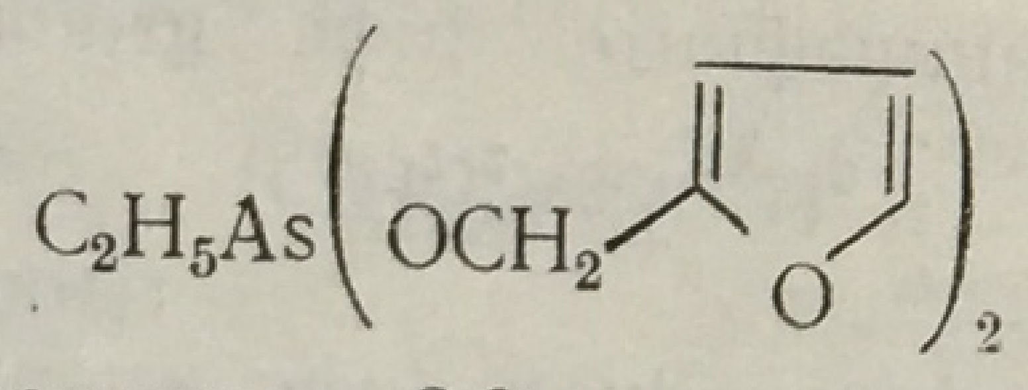
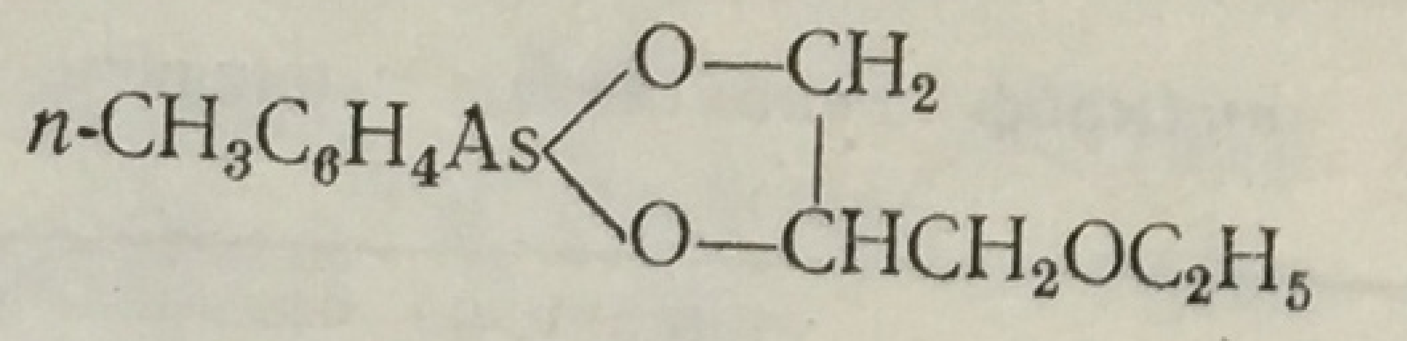
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{11}H_{17}OAs$	Метиловый эфир бутилфениларсинистой кислоты  $\begin{matrix}C_4H_9\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!AsOCH_3$	Бис-(бутилфениларсил)-оксид, метанол	То же	31,0	*35*
$C_{11}H_{19}O_5As$	Капроат пентаэритритмышьяковистой кислоты 	Пентаэритритовый эфир мышьяковистой кислоты, капроилхлорид	Пиридин, 45—50 °C, нагревание 2 *ч*	49	*46*
$C_{11}H_{23}O_3As$	Нониловый эфир этиленгликольмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид этиленгликольмышьяковистой кислоты, нонанол	Пиридин, диэтиловый эфир	50,7	*63*
$C_{11}H_{23}O_4As$	Гептиловый эфир 1-метоксипропан-2,3-диолмышьяковистой кислоты 	—	—	—	*44*
$C_{11}H_{25}O_2As$	Дибутиловый эфир пропиларсинистой кислоты $C_3H_7As(OC_4H_9)_2$	Пропилдииодарсин, бутанол	Пиридин, диэтиловый эфир	84	*26*
»	То же	Дибутиловый эфир пропиларсиновой кислоты	Нагревание	5,7	*53, 52*

$C_{11}H_{25}O_3As$	Дибутиловый эфир пропилмышьяковистой кислоты $C_3H_7OAs(OC_4H_9)_2$	Хлорангидрид дибутилмышьяковистой кислоты, пропанол	Пиридин, диэтиловый эфир	—	*49*
»	То же	Дибутиловый эфир пропиларсиновой кислоты	Нагревание	2,1	*52*
»	Дибутиловый эфир пропиларсиновой кислоты  $C_3H_7\overset{\overset{O}{\|}}{As}(OC_4H_9)_2$	Дибутиловый эфир пропиларсинистой кислоты, двуокись селена	Бензол, нагревание 3 *ч*	66,1	*52*
$C_{11}H_{11}O_3Cl_2As$	*п*-Метоксифениловый эфир 2,2′-дихлордивиниларсиновой кислоты  $(ClCH{=}CH)_2\overset{\overset{O}{\|}}{As}OC_6H_4OCH_3\text{-}n$	—	—	—	*104*
$C_{11}H_{13}O_6SAs$	Бензолсульфонат пентаэритритмышьяковистой кислоты 	Пентаэритритовый эфир мышьяковистой кислоты, бензолсульфонилхлорид	Пиридин, 45—50 °C, нагревание 2 *ч*	37	*46*
$C_{11}H_{14}O_5NAs$	1-Этоксипропан-2,3-диоловый эфир *п*-нитрофениларсинистой кислоты 	*п*-Нитрофениларсинистая кислота, 1-этоксипропандиол-2,3	Нагревание, вакуум	40,7	*50*
$C_{11}H_{24}O_4NAs$	2-Метил-1-карбэтоксипропиламид диэтилмышьяковистой кислоты  $(CH_3)_2CH\underset{\underset{COOC_2H_5}{\|}}{CH}NHAs(OC_2H_5)_2$	Хлорангидрид диэтилмышьяковистой кислоты, этиловый эфир 2-метил-1-аминомасляной кислоты	—	—	*91*

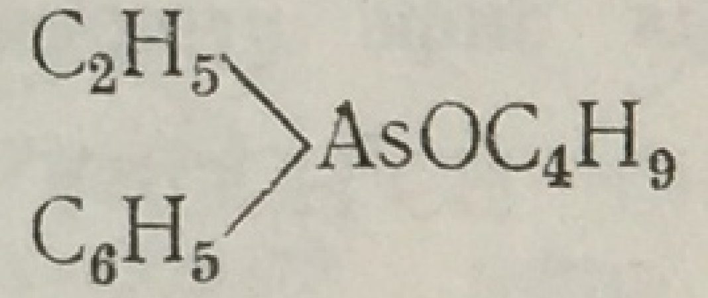
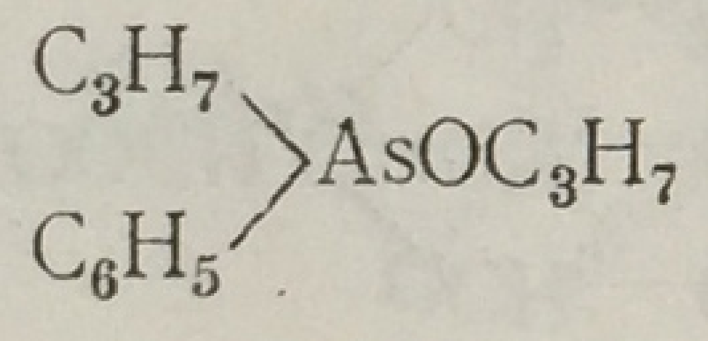
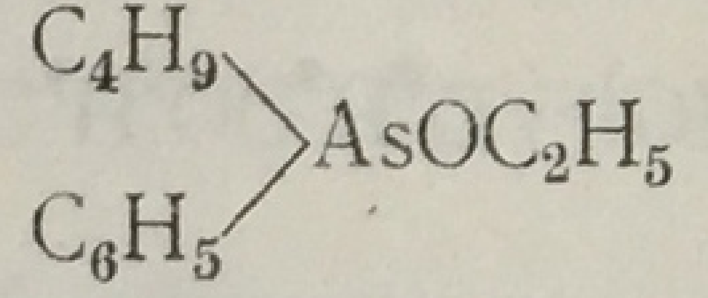
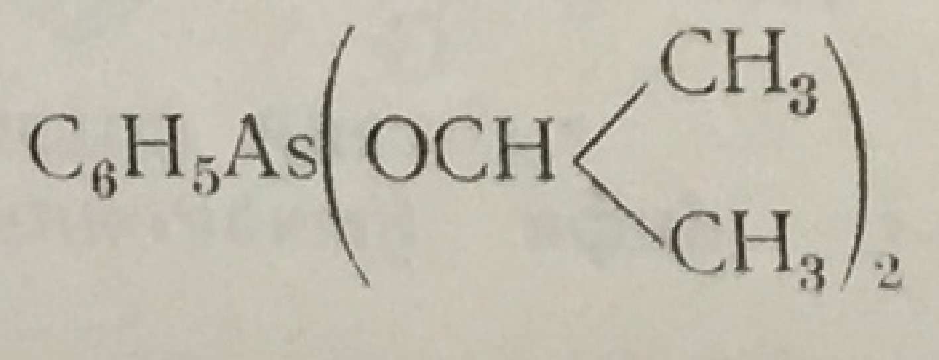
Продолжение

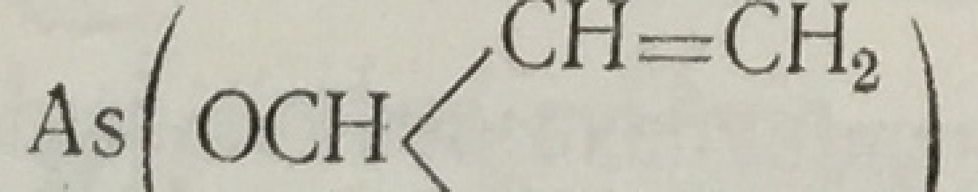
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
C_{12}					
$C_{12}H_8O_5As_2$	Дипирокатехиновый эфир пиромышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид пирокатехинмышьяковистой кислоты	Бензол, диметиламин	—	25
$C_{12}H_9O_2As$	Пирокатехиновый эфир фениларсинистой кислоты 	Фенилдихлорарсин, пирокатехин	—	20,1	23, 32, 83
»	То же	Фениларсиноксид, пирокатехин	—	86,0	32
»	»	Фенилдихлорарсин, пирокатехат свинца	Ксилол, нагревание	—	12
$C_{12}H_9O_3As$	Фениловый эфир пирокатехинмышьяковистой кислоты 	Треххлористый мышьяк, пирокатехин, фенол	Ксилол, кипячение 28 ч	46,5	105

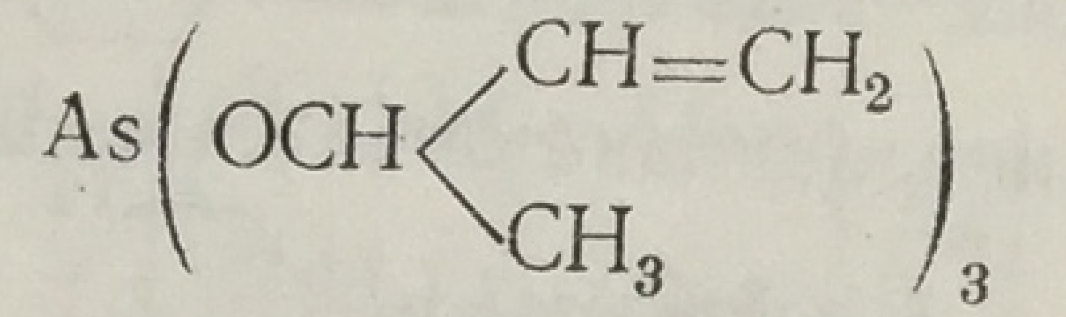
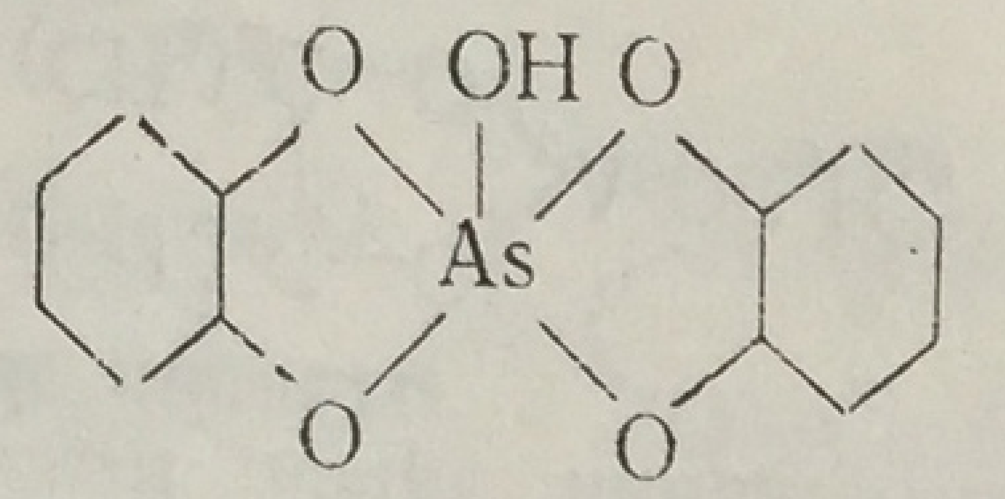
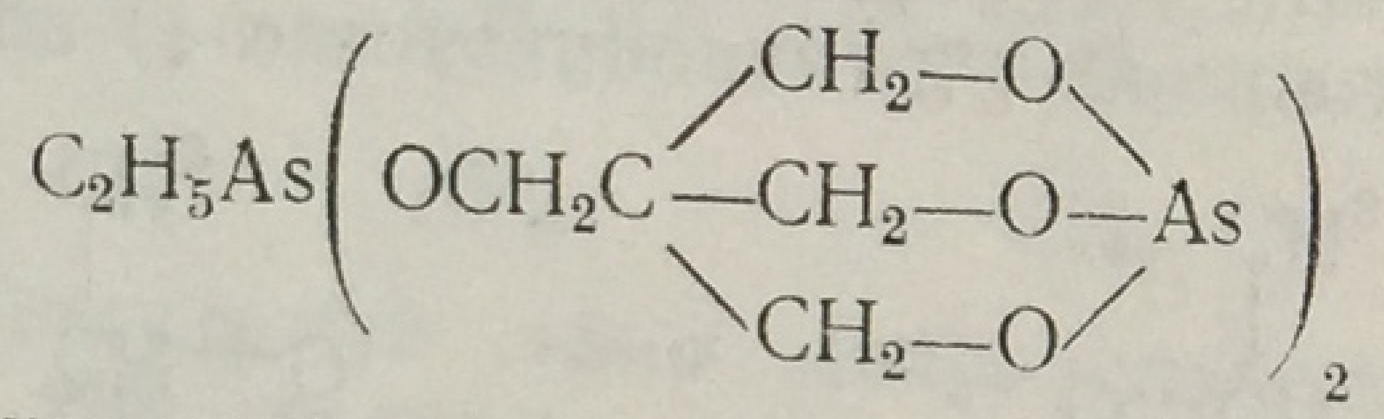
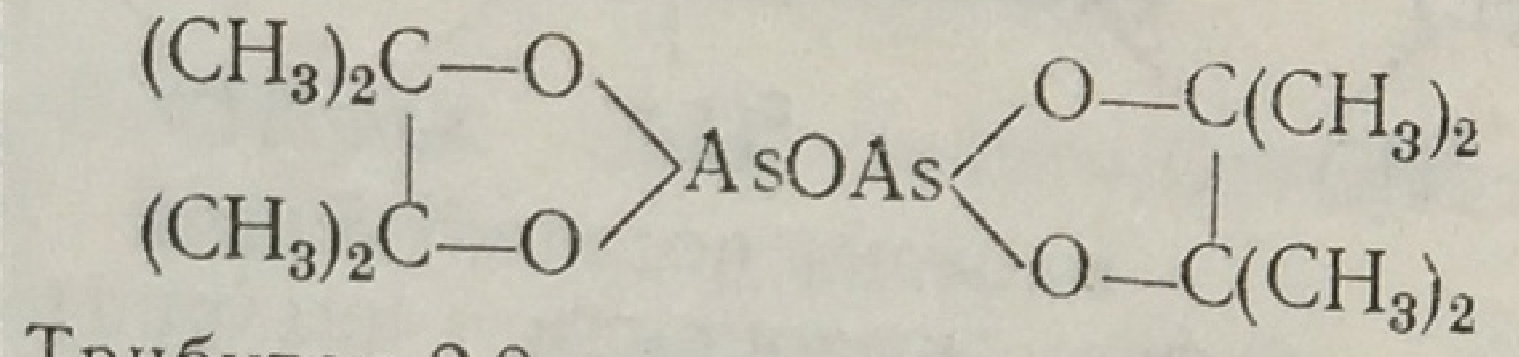
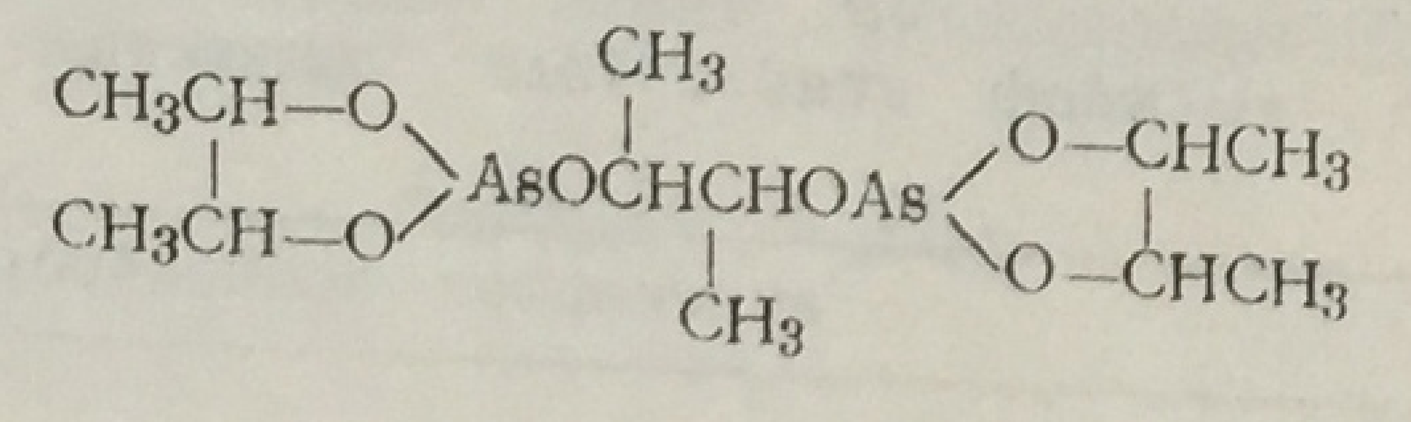
$C_{12}H_{11}O_2As$	Этиленгликолевый эфир α-нафтиларсинистой кислоты	α-Нафтилдихлорарсин, этиленгликоль	Пиридин, диэтиловый эфир, нагревание 0,5	41,2	50

$C_{12}H_{11}O_2As$	Этиленгликолевый эфир α-нафтиларсинистой кислоты 	α-Нафтилдихлорарсин, этиленгликоль	Пиридин, диэтиловый эфир, нагревание 0,5 *ч*	41,2	*50*
$C_{12}H_{11}O_4As$	*n*-Феноксифенилмышьяковистая кислота $n\text{-}C_6H_5OC_6H_4OAs(OH)_2$	—	—	—	*104*
$C_{12}H_{13}O_5As$	Бензоат пентаэритритмышьяковистой кислоты 	Пентаэритритовый эфир мышьяковистой кислоты, бензоилхлорид	Пиридин, 45—50 °С, нагревание 2 *ч*	60	*46*
$C_{12}H_{15}O_2As$	Диаллиловый эфир фениларсинистой кислоты $C_6H_5As(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Фениларсиноксид, аллиловый спирт	Нагревание	74,8	*6, 31*
$C_{12}H_{15}O_4As$	Дифурфуриловый эфир этиларсинистой кислоты 	Диэтиловый эфир этиларсинистой кислоты, фурфуриловый спирт	125 °С, нагревание 2 *ч*	70,9	*7*
$C_{12}H_{17}O_3As$	1-Этоксипропан-2,3-диоловый эфир *n*-толиларсинистой кислоты 	*n*-Толилдихлорарсин, 1-этоксипропандиол-2,3	—	51,8	*23, 83*

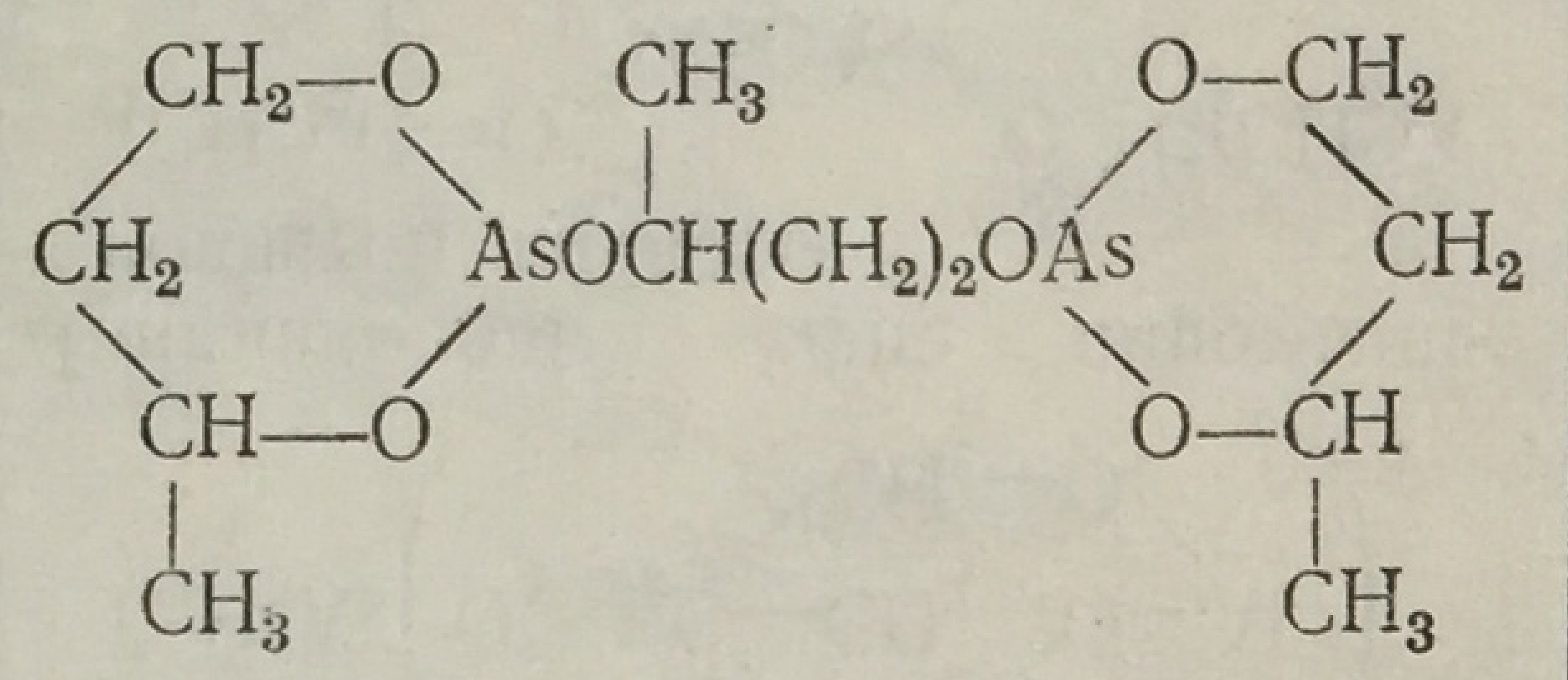
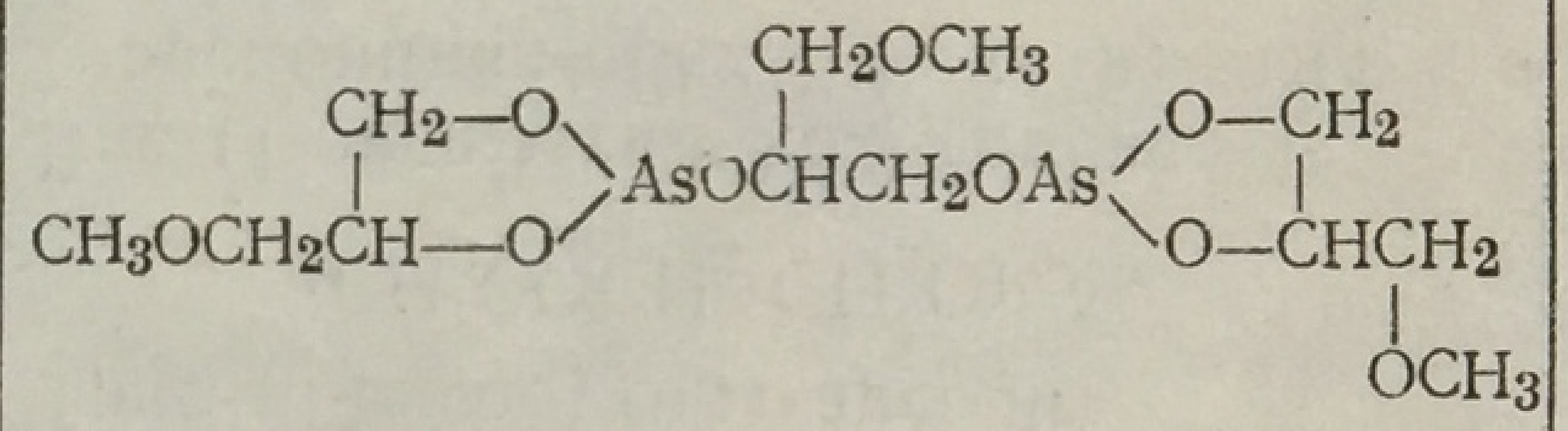
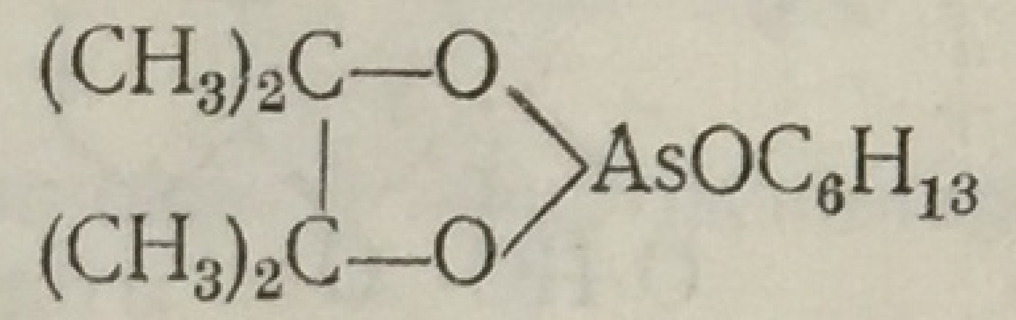
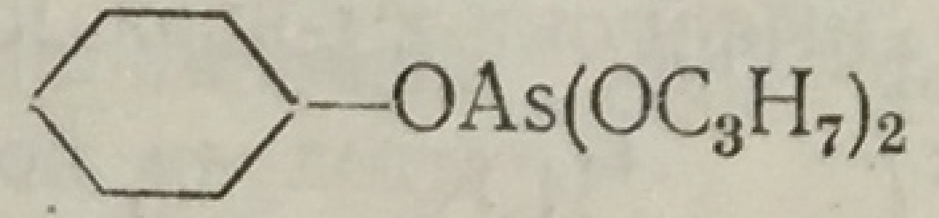
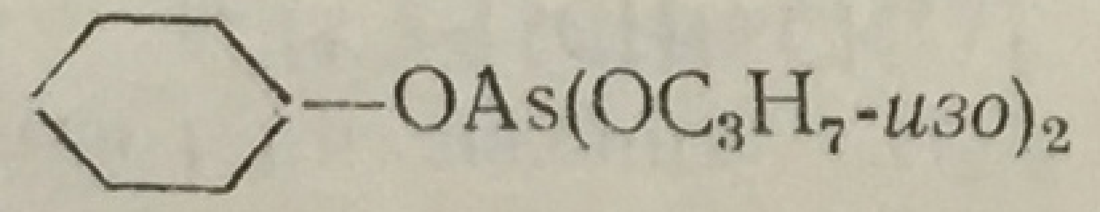
Продолжение

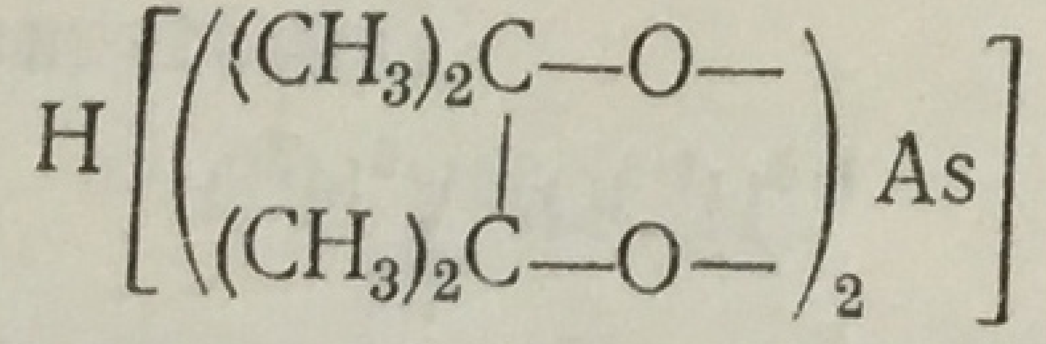
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{12}H_{19}OAs$	Фениловый эфир дипропиларсинистой кислоты $(C_3H_7)_2AsOC_6H_5$	Пропилдихлорарсин, фенолят натрия	Диэтиловый эфир, нагревание 2 *ч*	33,4	*11*
»	Бутиловый эфир этилфениларсинистой кислоты  $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!AsOC_4H_9$	Бис-(этилфениларсил)-оксид, бутанол	Сульфат меди, нагревание	79,0	*35*
»	Пропиловый эфир пропилфениларсинистой кислоты  $\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!AsOC_3H_7$	Бис-(пропилфениларсил)-оксид, пропанол	То же	81,5	*35*
»	Этиловый эфир бутилфениларсинистой кислоты  $\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!AsOC_2H_5$	Бис-(бутилфениларсил)-оксид, этанол	»	38,0	*35*
$C_{12}H_{19}O_2As$	Дипропиловый эфир фениларсинистой кислоты $C_6H_5As(OC_3H_7)_2$	Фенилдихлорарсин, пропилат натрия	Диэтиловый эфир, нагревание	61,3	*14*
»	Диизопропиловый эфир фениларсинистой кислоты  $C_6H_5As\left(OCH\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right)_2$	Фенилдихлорарсин, изопропилат натрия	То же	—	*14*

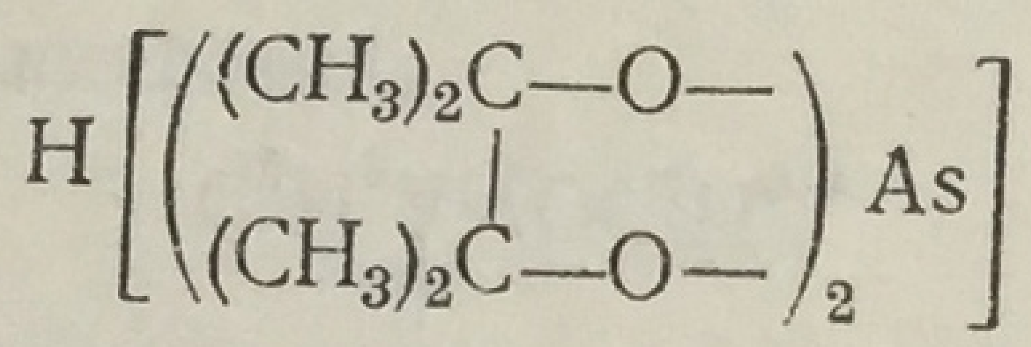
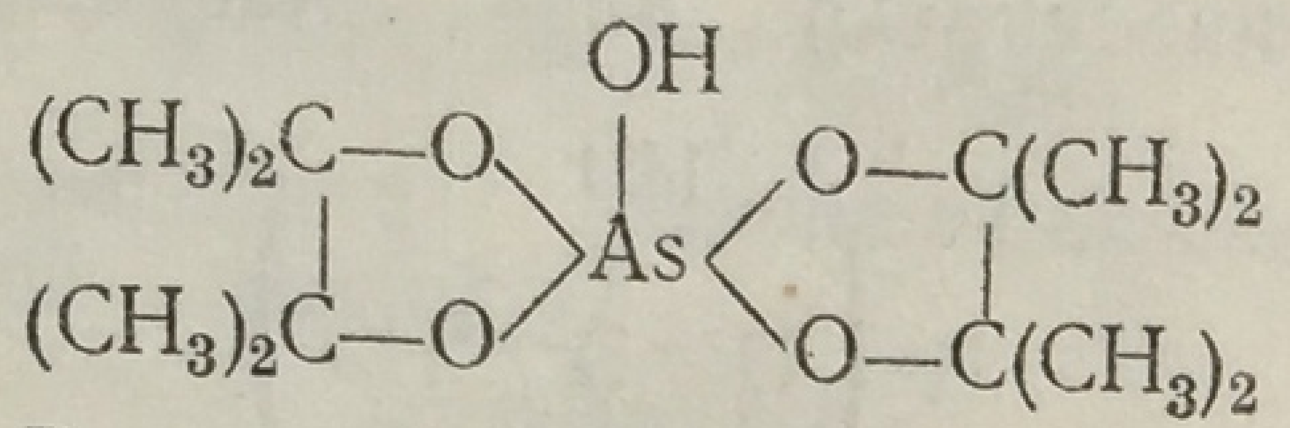
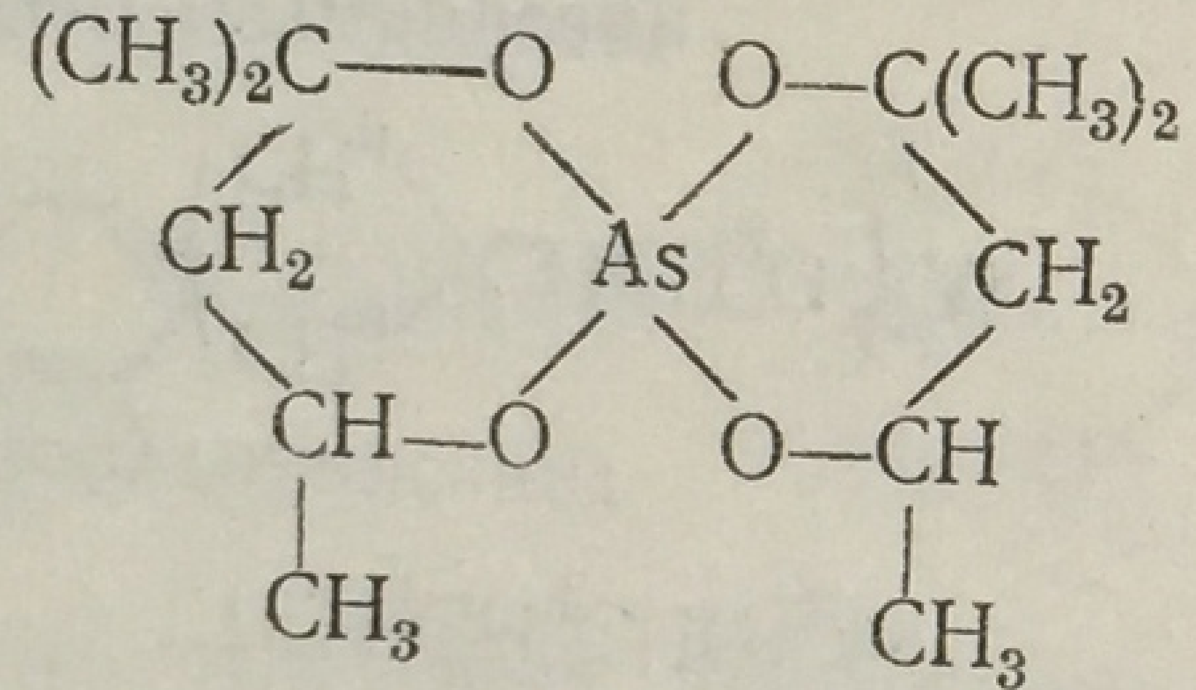
6* $C_{12}H_{21}O_3As$	*Трибутен-1,3-иларсенит*  $As\left(OCH\begin{matrix} CH{=}CH_2 \\ \end{matrix}\right.$	Треххлористый мышьяк, бутенол-1,3	Пиридин	—	*106*

* $C_{12}H_{21}O_3As$	Трибутен-1,3-иларсенит  $As\left(OCH\begin{matrix}CH=CH_2\\CH_3\end{matrix}\right)_3$	Треххлористый мышьяк, бутенол-1,3	Пиридин	—	106
$C_{12}H_{21}O_5As$	Дициклогексан-1,2-диоловый эфир мышьяковой кислоты 	—	—	—	73
$C_{12}H_{21}O_6As$	Трис-(3-оксобутил)-арсенит $(CH_3COCH_2\,CH_2O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, 3-оксобутанол	—	—	38
$C_{12}H_{21}O_8As$	Бис-(1-оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2′-]-октан)-этиларсин 	1-Оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан, диэтиловый эфир этиларсинистой кислоты	Нагревание	83,4	107
$C_{12}H_{24}O_5As_2$	Дипинаконовый эфир пиромышьяковистой кислоты  $\begin{matrix}(CH_3)_2C-O\\ \vert \\(CH_3)_2C-O\end{matrix}>AsOAs<\begin{matrix}O-C(CH_3)_2\\ \vert \\O-C(CH_3)_2\end{matrix}$	Хлорангидрид пинаконмышьяковистой кислоты, диметиламин	Бензол	—	25
$C_{12}H_{24}O_6As_2$	Трибутан-2,3-диоловый эфир димышьяковистой кислоты  $\begin{matrix}CH_3CH-O\\ \vert \\ CH_3CH-O\end{matrix}>AsO\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{C}H\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}HOAs<\begin{matrix}O-CHCH_3\\ \vert \\ O-CHCH_3\end{matrix}$	Мышьяковистый ангидрид, бутандиол-2,3	Толуол, удаление воды	—	2

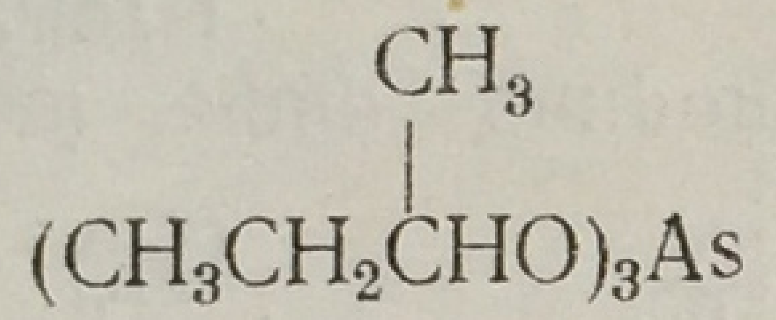
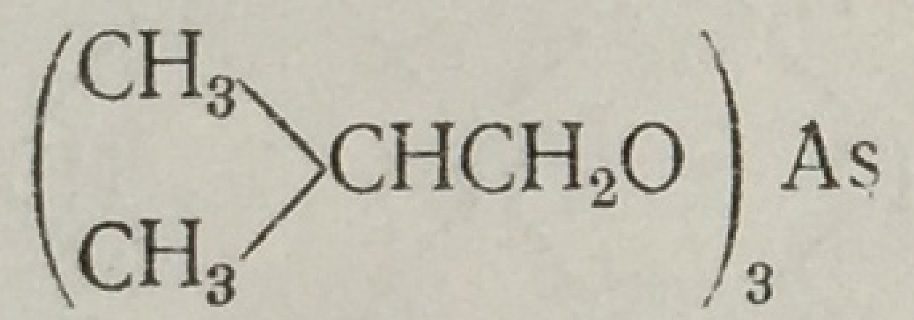
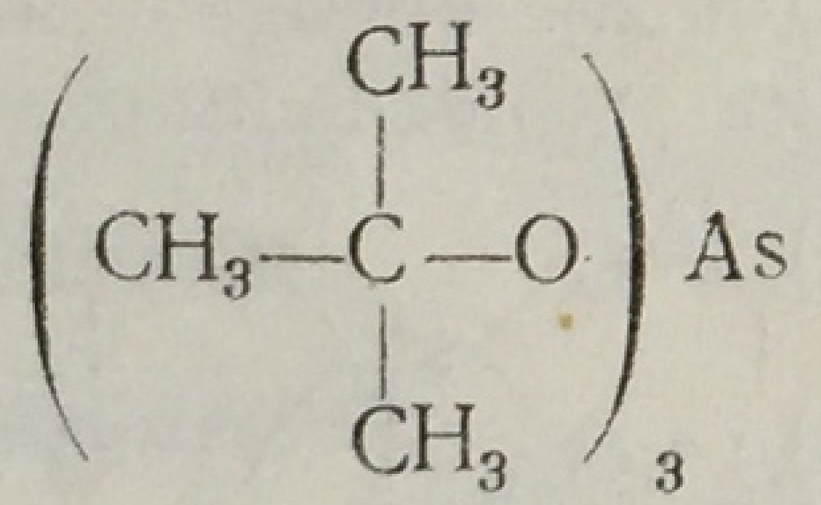
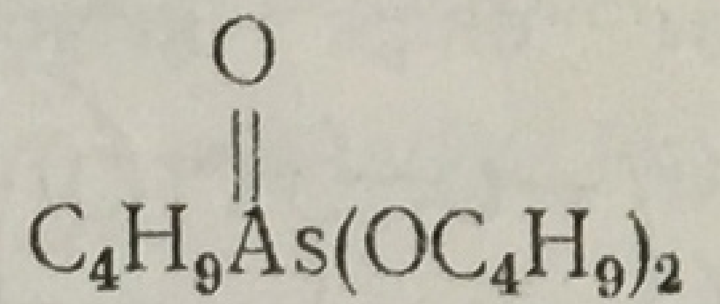
Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{12}H_{24}O_6As_2$	Трибутан-1,3-диоловый эфир димышьяковистой кислоты 	Мышьяковистый ангидрид, бутандиол-1,3	—	—	*38*
$C_{12}H_{24}O_9As_2$	Три-(1-метоксипропан)-2,3-диоловый эфир димышьяковистой кислоты 	Треххлористый мышьяк, 1-метоксипропан-2,3-диол	Пиридин, диэтиловый эфир, нагревание 1 *ч*	3,6	*19, 56*
$C_{12}H_{25}O_3As$	Гексиловый эфир пинаконмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид пинаконмышьяковистой кислоты, гексанол	Пиридин, диэтиловый эфир	—	*48*
»	Дипропилциклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, пропанол	То же, нагревание 1 *ч*	22,3	*108*
»	Диизопропилциклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистый кислоты, изопропанол	То же	14,6	*108*

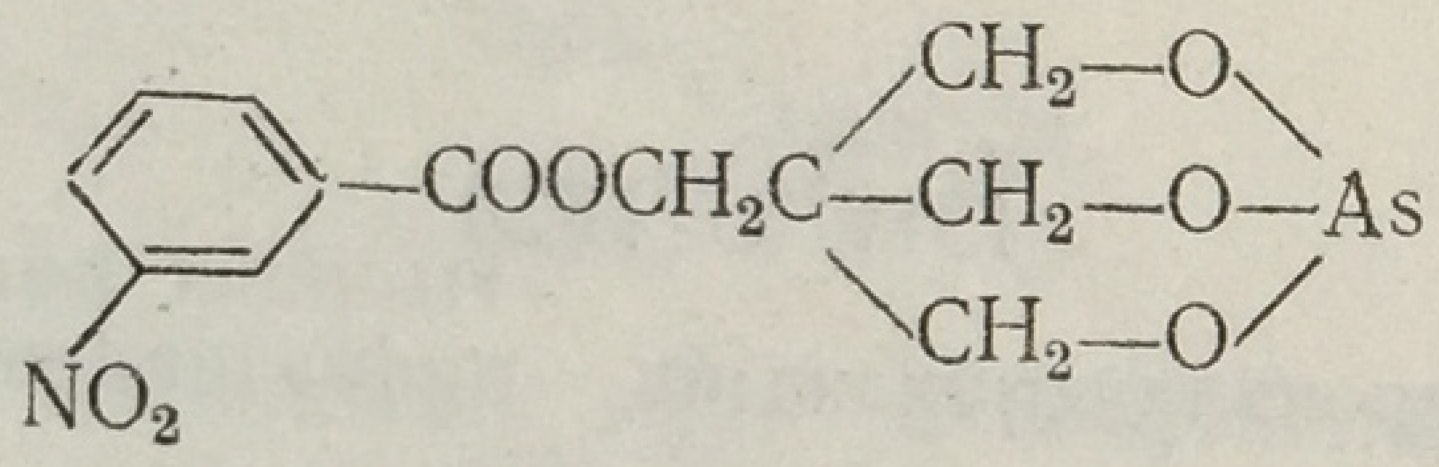
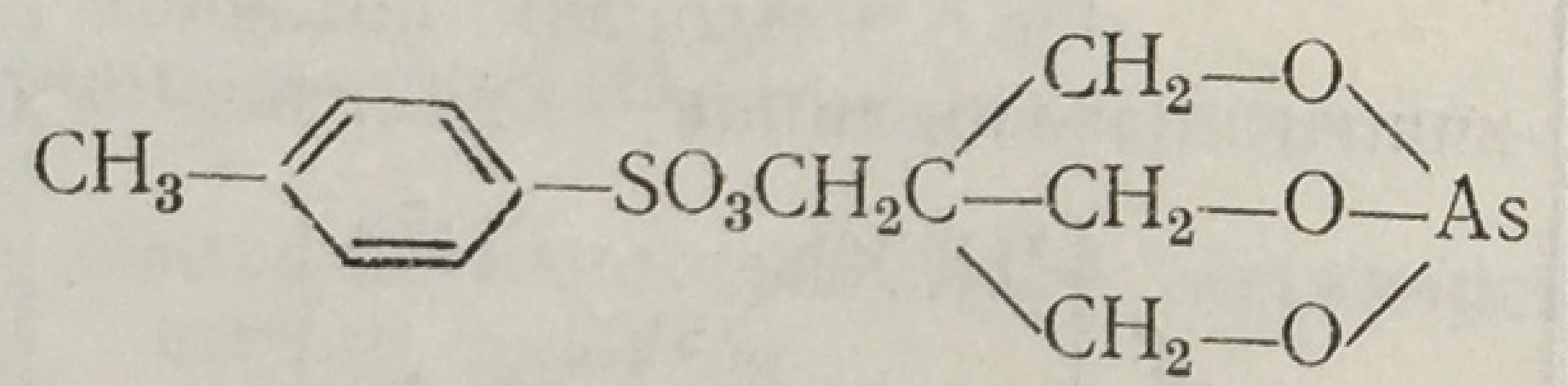
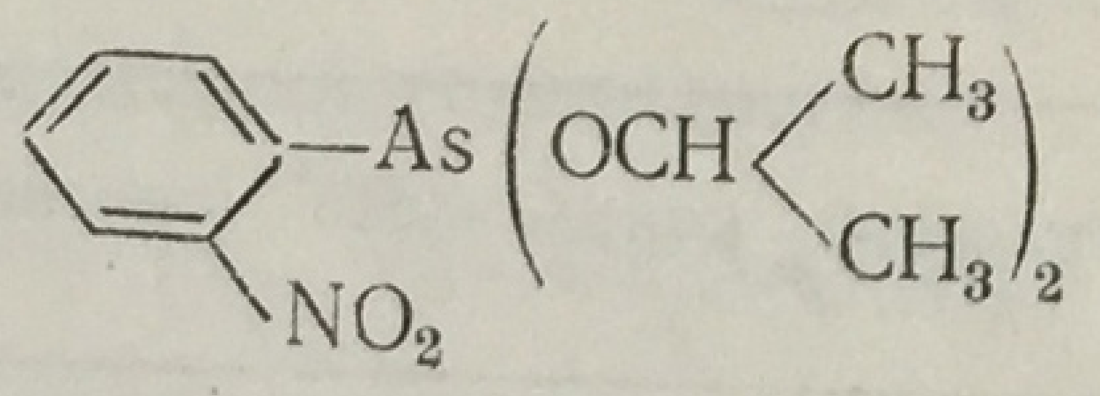
$C_{12}H_{25}O_4As$	Дипинаконмышьяковистая кислота  $H\left[\left(\begin{array}{c}(CH_3)_2C—O—\\ \vert \\ (CH_3)_2C—O—\end{array}\right)_2 As\right]$	Мышьяковистый ангидрид, пинакон	Нагревание	—	*72, 73*

$C_{12}H_{25}O_4As$	Дипинаконмышьяковистая кислота  $H\left[\left(\begin{matrix}(CH_3)_2C{-}O{-}\\ \vert\\ (CH_3)_2C{-}O{-}\end{matrix}\right)_2 As\right]$	Мышьяковистый ангидрид, пинакон	Нагревание	—	72, 73
$C_{12}H_{25}O_5As$	Дипинаконовый эфир мышьяковой кислоты 	Мышьяковая кислота, пинакон	Ацетон	—	73, 96
»	2,2′-Диметилдипентан-2,4-диоловый эфир мышьяковой кислоты 	—	—	—	2
$C_{12}H_{27}OAs$	Гексиловый эфир дипропиларсинистой кислоты $(C_3H_7)_2AsOC_6H_{13}$	Бис-(дипропиларсил)-оксид, гексанол	Нагревание	87,6	11
»	Бутиловый эфир дибутиларсинистой кислоты $(C_4H_9)_2AsOC_4H_9$	Бис-(дибутиларсил)-оксид, бутанол	Сульфат меди, кипячение 2 *ч*	81,4	34
$C_{12}H_{27}O_2As$	Дибутиловый эфир бутиларсинистой кислоты $C_4H_9As(OC_4H_9)_2$	Бутиларсиноксид, бутанол	Сульфат меди, кипячение 2 *ч*	76,6	33

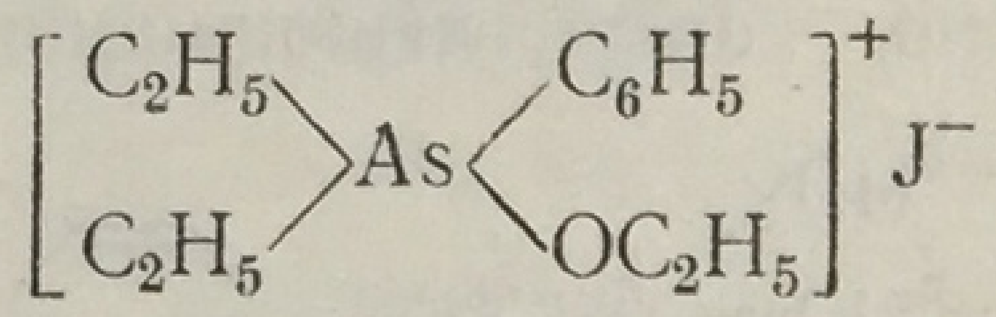
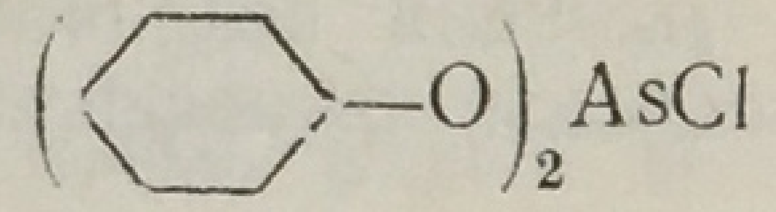
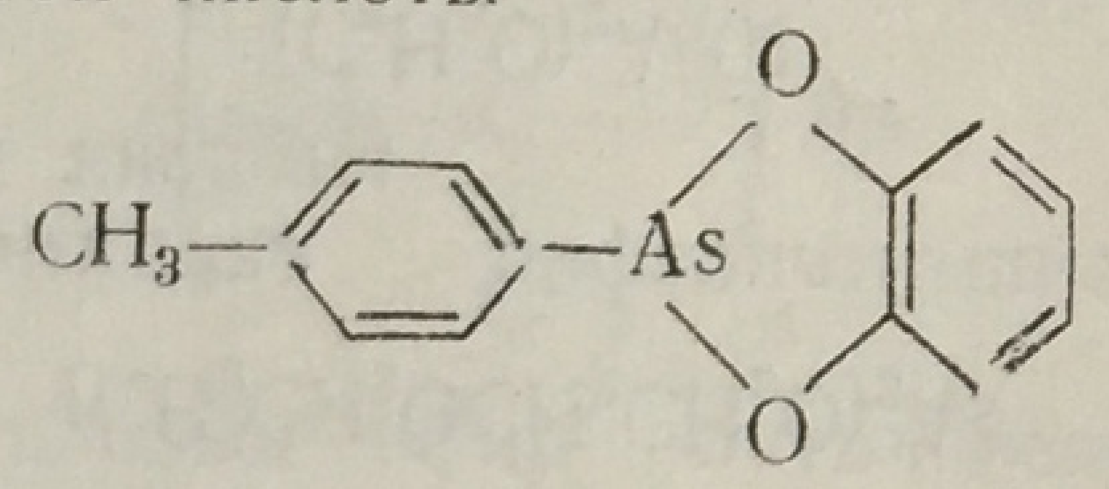
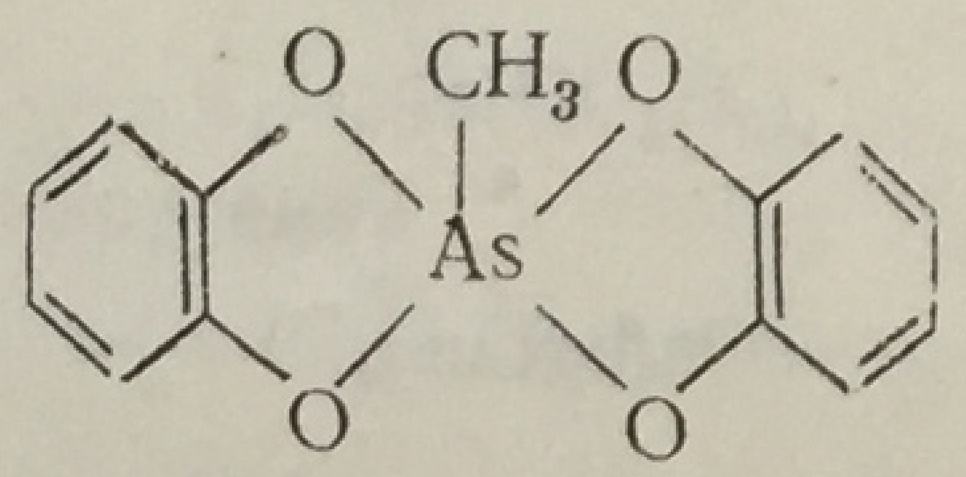
Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{12}H_{27}O_3As$	Трибутиларсенит $(C_4H_9O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, бутанол	Сульфат меди, нагревание	—	*69, 40, 59, 71*
»	То же	То же	Карбид кальция, нагревание	—	*28*
»	Три-*втор*-бутиларсенит  $(CH_3CH_2\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{C}HO)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, бутанол-2	Сульфат меди, нагревание	—	*40*
»	Триизобутиларсенит  $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CHCH_2O\right)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, изобутанол	То же	56,25	*29, 28, 40, 49, 69, 71*
»	Три-*трет*-бутиларсенит  $\left(CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{C}}-O\right)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, триметилкарбинол	Сульфат меди, нагревание	54,27	*29*
»	Дибутиловый эфир бутиларсиновой кислоты  $C_4H_9\overset{\overset{O}{\Vert}}{As}(OC_4H_9)_2$	Бутиларсиновая кислота, бутанол	Бензол, нагревание	—	*67*
$C_{12}H_{27}O_4As$	Трибутиларсенат $(C_4H_9O)_3AsO$	Арсенат серебра, иодистый бутил	Бензол, нагревание 3 *ч*	48,3	*94, 69*

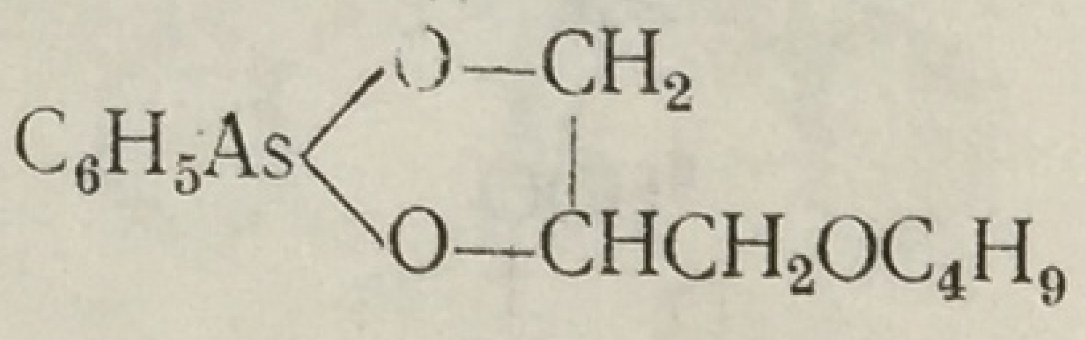
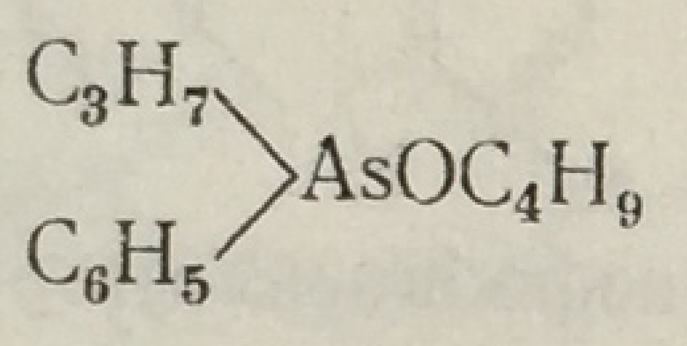
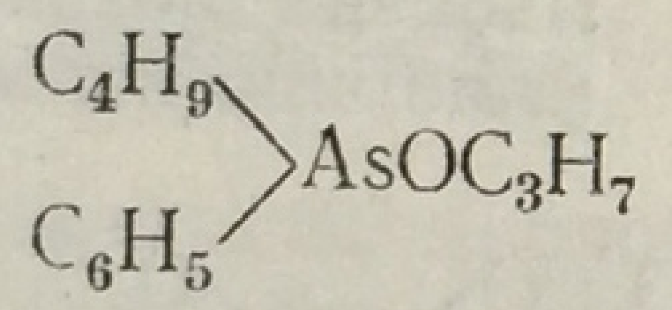
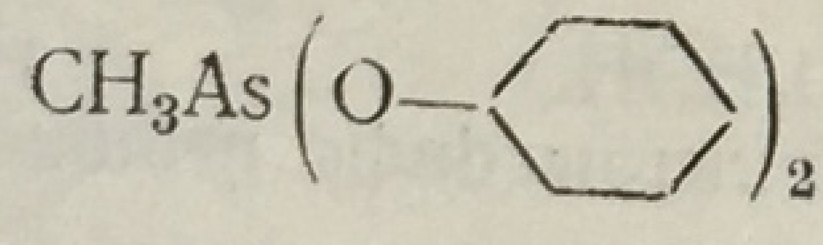
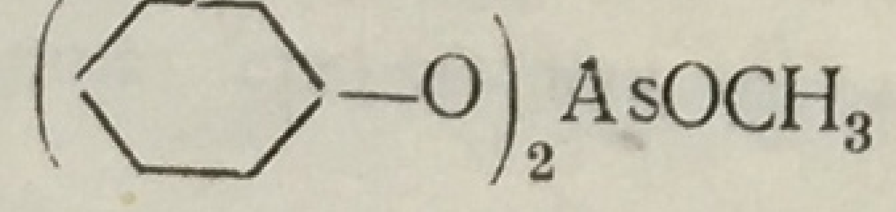
»	То же	Трибутиларсенит, бром	Охлаждение	50	*109*
»					

»	То же	Трибутиларсенит, бром	Охлаждение	50	*109*
»	»	Триэтиларсенат, бутанол	Серная кислота, кипячение 4—6 *ч*	~100	*109*
$C_{12}H_{27}O_6As$	Три-2,2′,2″-этокситриэтиловый эфир мышьяковистой кислоты $(CH_3CH_2OCH_2CH_2O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, 2-этоксиэтанол	Сульфат меди, нагревание	—	*40*
$C_{12}H_{10}O_2ClAs$	Хлорангидрид дифенилмышьяковистой кислоты $(C_6H_5O)_2AsCl$	Треххлористый мышьяк, фенол	Кипячение 6 *ч*	15	*105*
$C_{12}H_{12}O_7NAs$	*м*-Нитробензоат пентаэритритмышьяковистой кислоты 	Пентаэритритовый эфир мышьяковистой кислоты, *п*-нитробензоилхлорид	Пиридин, 45—50 °С, нагревание 2 *ч*	64	*46*
$C_{12}H_{15}O_6SAs$	*п*-Толуолсульфонат пентаэритритмышьяковистой кислоты 	Пентаэритритовый эфир мышьяковистой кислоты, *п*-толуолсульфонилхлорид	Пиридин, 45—50 °С, нагревание 2 *ч*	73	*46*
$C_{12}H_{18}O_4NAs$	Диизопропиловый эфир *о*-нитрофениларсинистой кислоты 	*о*-Нитрофенилдихлорарсин, изопропиловый спирт	Триэтиламин, гексан	14,6	*24*

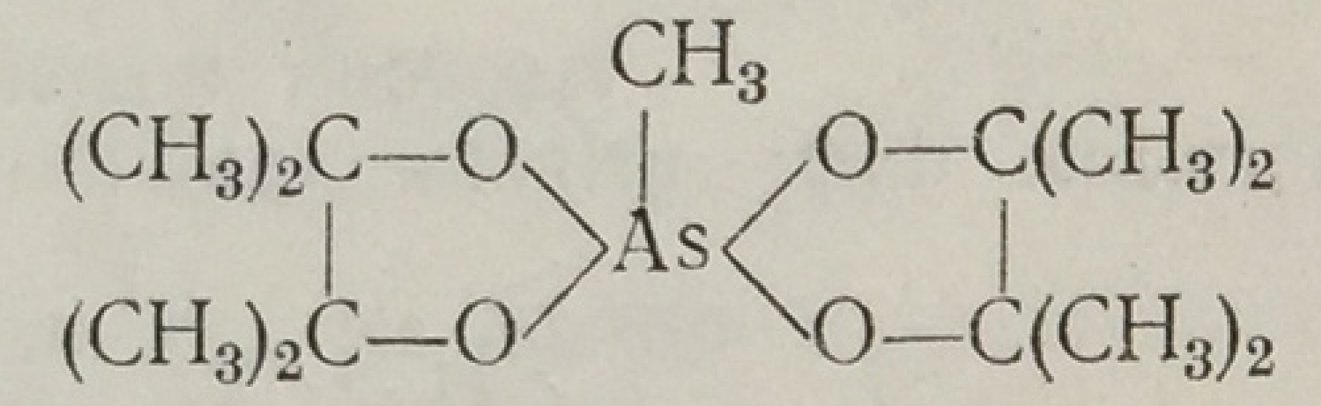
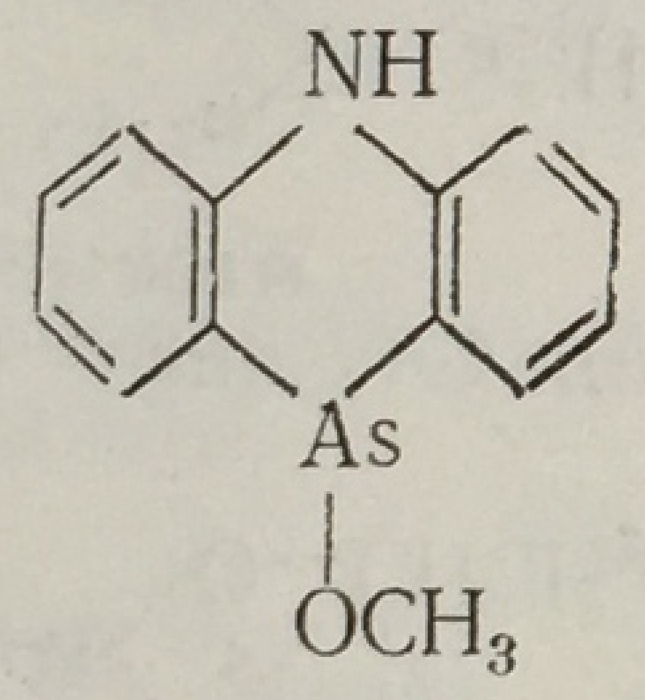
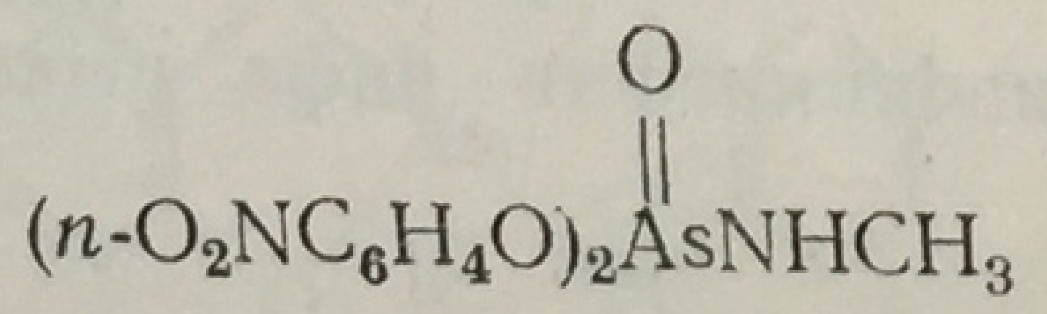
Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{12}H_{20}OJAs$	Иодистый диэтилфенилэтоксиарсоний 	Этиловый эфир этилфениларсинистой кислоты, иодистый этил	100 °С, нагревание 8 ч	—	35
$C_{12}H_{22}O_2ClAs$	Хлорангидрид дициклогексилмышьяковистой кислоты 	Треххлористый мышьяк, циклогексанол	150—160 °С, нагревание 3 ч	10,1	108
$C_{12}H_{26}O_2ClAs$	Хлорангидрид дигексилмышьяковистой кислоты $(C_6H_{13}O)_2AsCl$	Тригексиларсенит, ацетилхлорид	Нагревание	—	49
C_{13}					
$C_{13}H_{11}O_2As$	Пирокатехиновый эфир *n*-толиларсинистой кислоты 	*n*-Толилдихлорарсин, пирокатехин	—	23,4	23, 83
$C_{13}H_{11}O_4As$	Дипирокатехиновый эфир метиларсиновой кислоты 	Метиларсиновая кислота, пирокатехин	Уксусная кислота, нагревание	—	39

»	То же	То же	Бензол, нагревание	—	67
$C_{13}H_{13}OAs$	Метиловый эфир дифениларсинистой кислоты $(C_6H_5)_2AsOCH$	Дифенилхлорарсин, метилат натрия	—	—	43

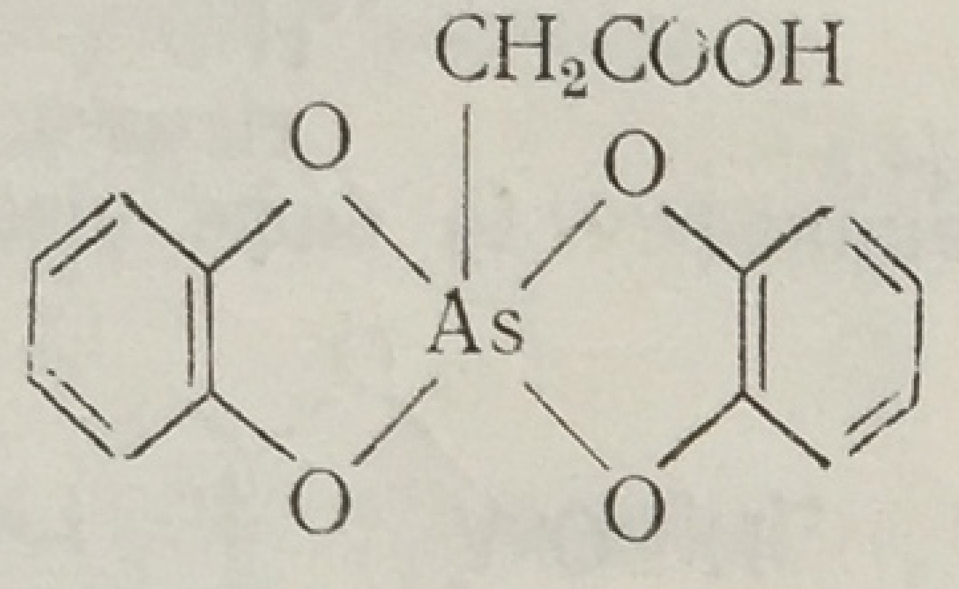
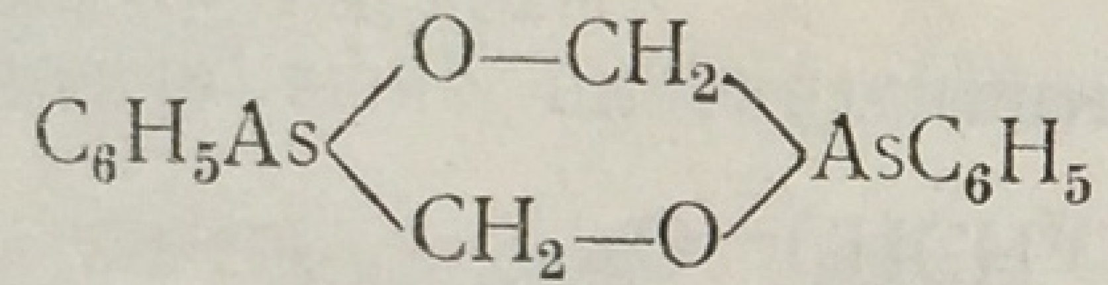
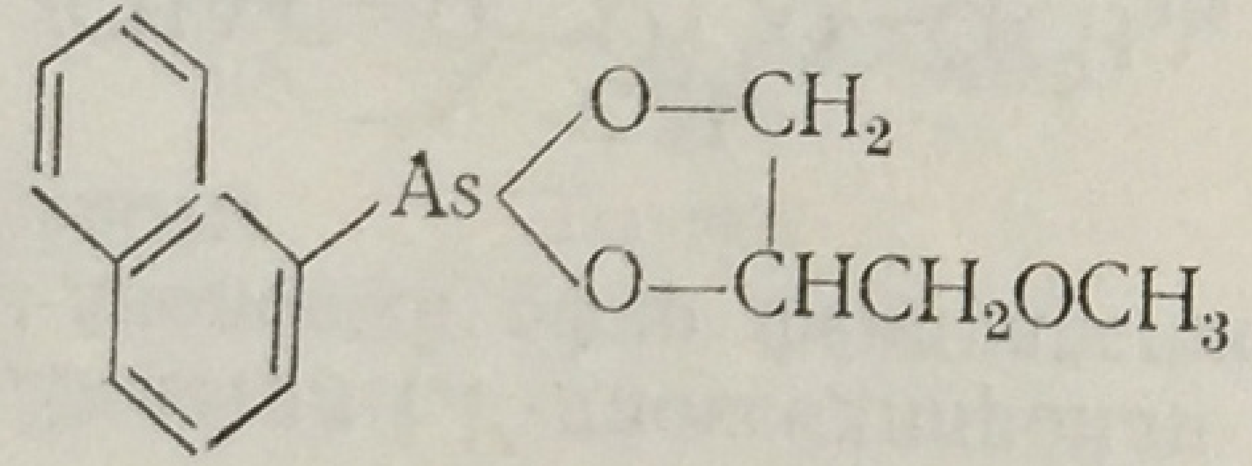
»	То же	То же	Бензол, нагревание	—	67
$C_{13}H_{13}OAs$	Метиловый эфир дифениларсинистой кислоты $(C_6H_5)_2AsOCH_3$	Дифенилхлорарсин, метилат натрия	—	—	43
$C_{13}H_{19}O_3As$	1-Бутоксипропан-2,3-диоловый эфир фениларсинистой кислоты 	Фенилдихлорарсин, 1-бутоксипропандиол-2,3	—	52,8	23, 83
$C_{13}H_{21}OAs$	Бутиловый эфир пропилфениларсинистой кислоты  $(C_3H_7)(C_6H_5)AsOC_4H_9$	Бис-(пропилфениларсил)-оксид, бутанол	Сульфат меди, нагревание	85,0	35
»	Пропиловый эфир бутилфениларсинистой кислоты  $(C_4H_9)(C_6H_5)AsOC_3H_7$	Бис-(бутилфениларсил)-оксид, пропанол	То же	68,0	35
$C_{13}H_{25}O_2As$	Дициклогексиловый эфир метиларсинистой кислоты 	Метилдихлорарсин, циклогексанол	Триэтиламин, гексан	78	24
$C_{13}H_{25}O_3As$	Метилдициклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, метанол	Пиридин, диэтиловый эфир, —5 °C, нагревание 1 *ч*	7,4	108

Продолжение

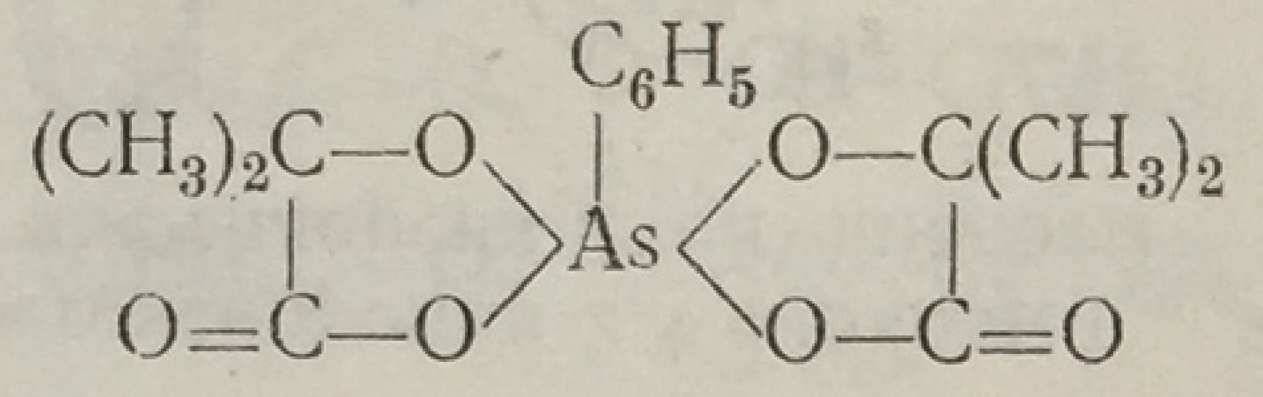
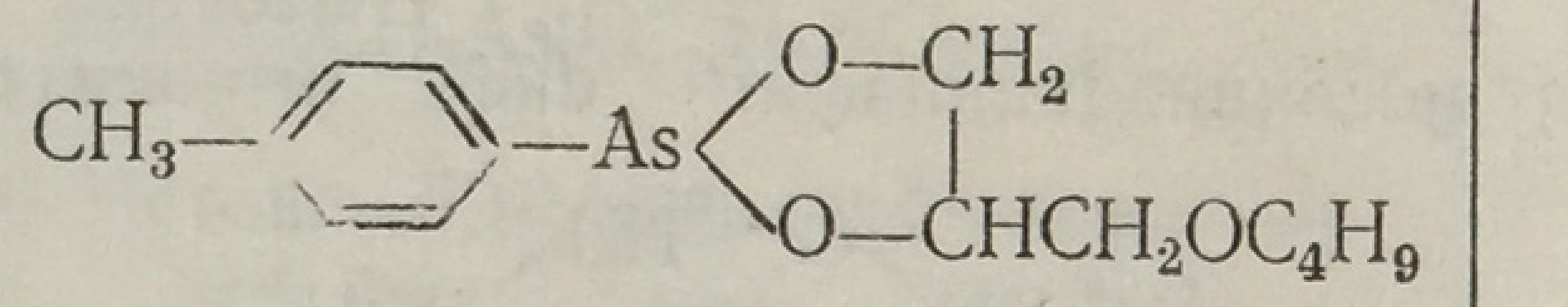
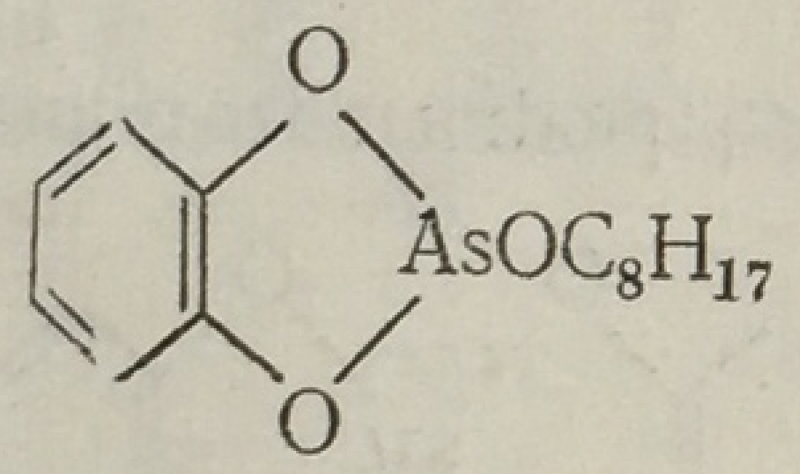
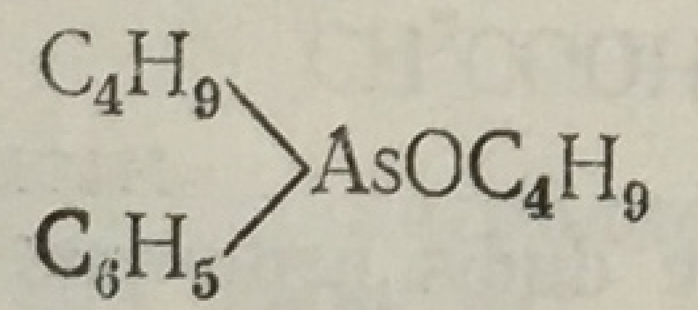
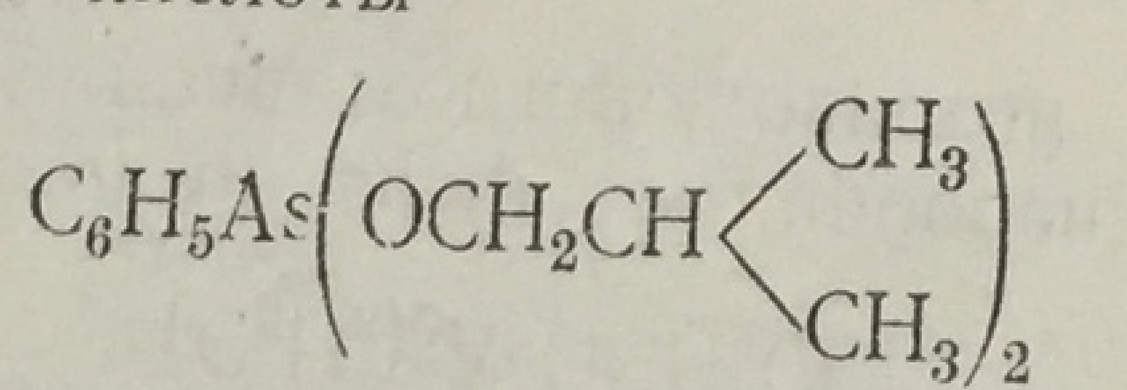
Полученное соединение суммарная формула	 название, структурная формула	Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
$C_{13}H_{27}O_4As$	Дипинаконовый эфир метиларсиновой кислоты 	Метиларсиновая кислота, пинакон	Бензол, нагревание	—	*67*
$C_{13}H_{11}O_6N_2As$	4,4′-Динитродифениловый эфир метиларсинистой кислоты $CH_3As(OC_6H_4NO_2\text{-}n)_2$	—	—	—	*104*
$C_{13}H_{12}ONAs$	10-Метокси-5,10-дигидрофенарсазин 	10-Хлор-5,10-дигидрофенарсазин, метилат натрия	Метанол	—	*36*
»	То же	Бис-(5,10-дигидрофенарсазин)-10,10′-оксид, метанол	—	—	*36*
$C_{13}H_{12}O_7N_3As$	Метиламид 4,4′-динитродифенилмышьяковой кислоты  $(n\text{-}O_2NC_6H_4O)_2\overset{O}{\overset{\Vert}{As}}NHCH_3$	—	—	—	*104*

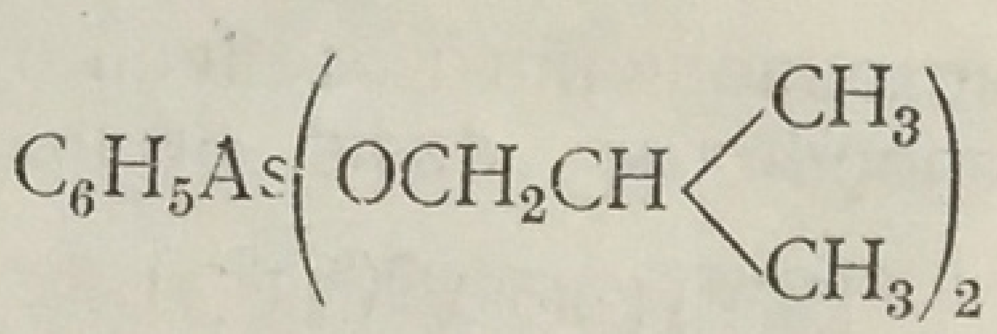
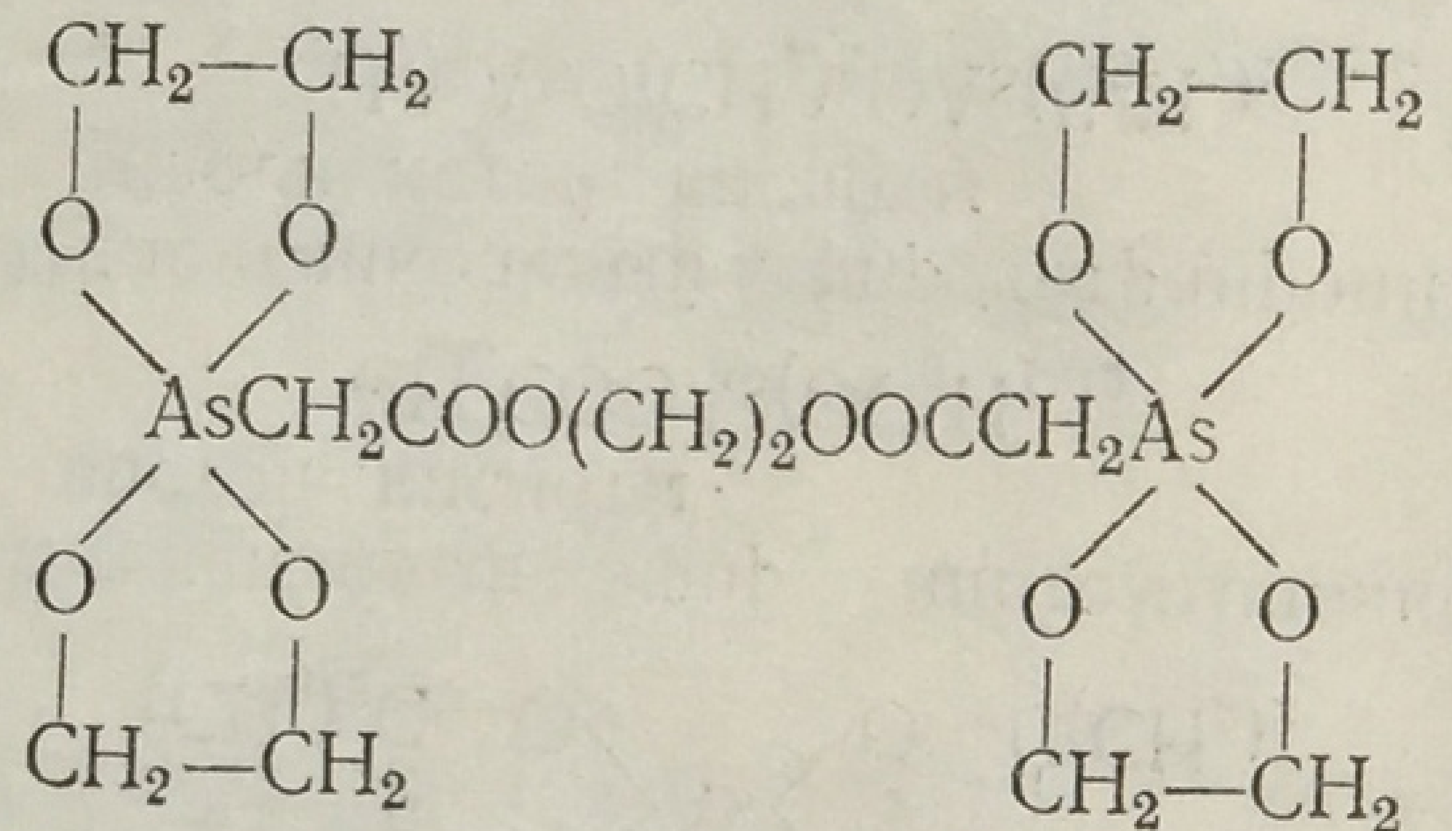
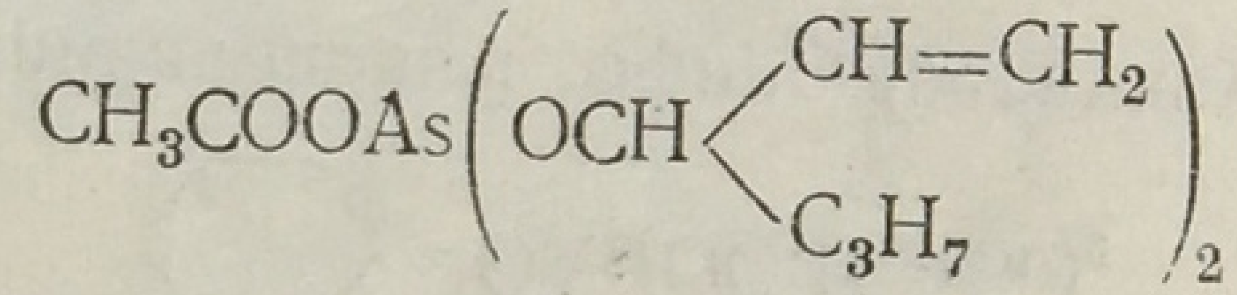
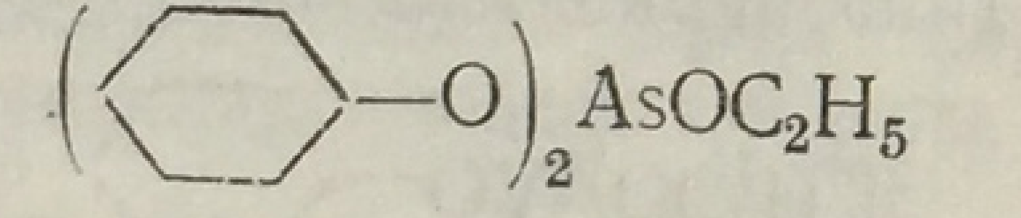
C_{14}					
$C_{14}H_{11}O_4As$	Дипирокатехиновый				

$(n\text{-}O_2NC_6H_4O)_2AsNHCH_3$

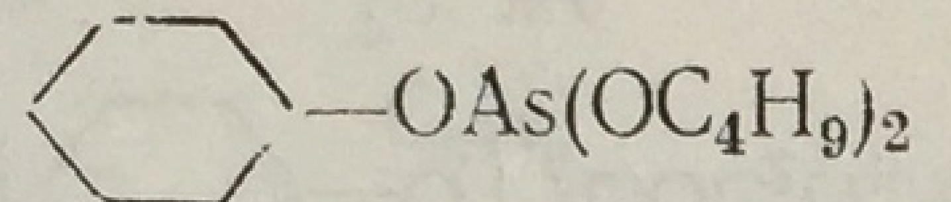
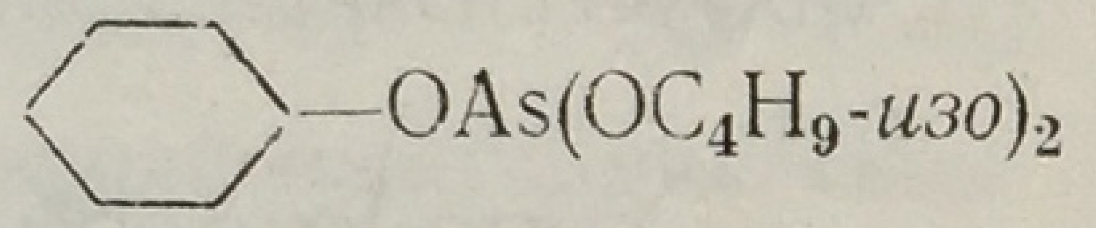
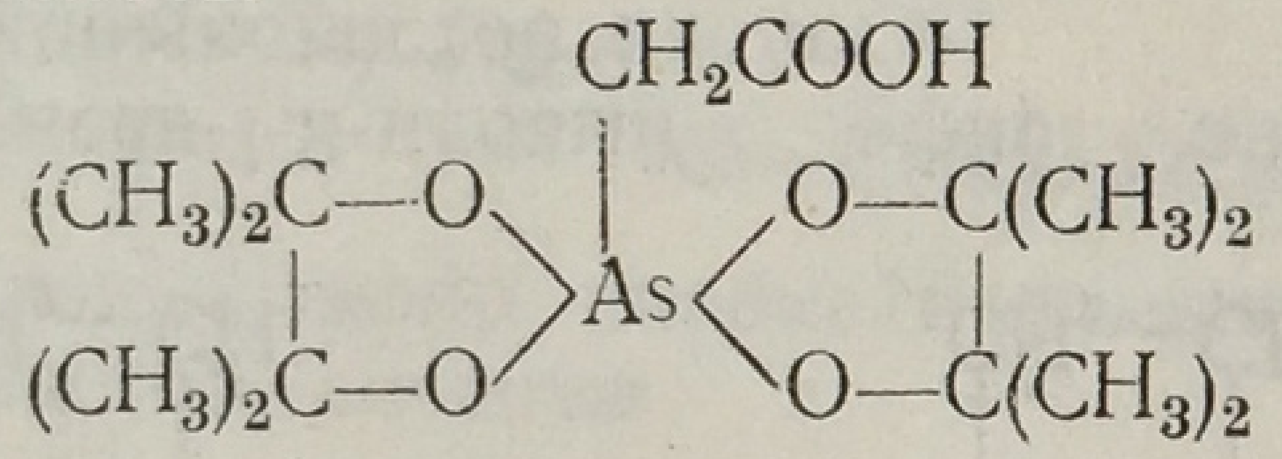
C_{14}					
$C_{14}H_{11}O_6As$	Дипирокатехиновый эфир арсонуксусной кислоты 	Арсонуксусная кислота, пирокатехин	Уксусная кислота	—	*97, 73*
$C_{14}H_{14}O_2As_2$	2,5-Дифенилтетрагидро-1,4-диокса-2,5-диарсин 	Фениларсин, формальдегид	Хлористый водород	Колич.	*86*
$C_{14}H_{15}OAs$	Этиловый эфир дифениларсинистой кислоты $(C_6H_5)_2AsOC_2H_5$	Дифенилхлорарсин, этилат натрия	Диэтиловый эфир, нагревание	53,4	*14, 16*
$C_{14}H_{15}O_3As$	1-Метоксипропан-2,3-диоловый эфир α-нафтиларсинистой кислоты 	α-Нафтилдихлорарсин, 1-метоксипропандиол-2,3	Пиридин, диэтиловый эфир	44,6	*50*
$C_{14}H_{15}O_4As$	Этилдифениларсенат $(C_2H_5O)(C_6H_5O)_2AsO$	Триэтиларсенат, фенол	Кипячение, бензол	~100	*109*

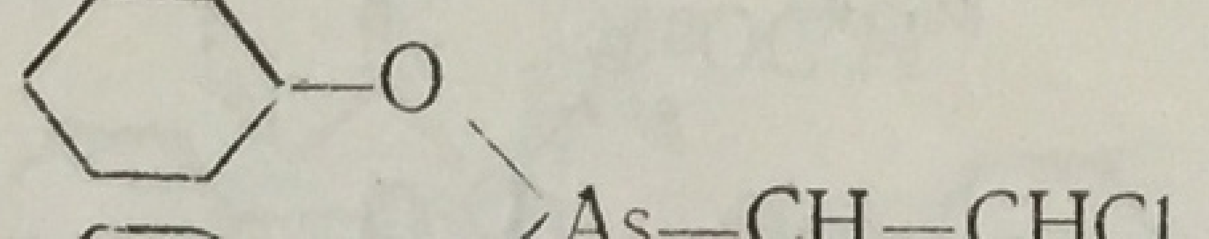
Продолжение

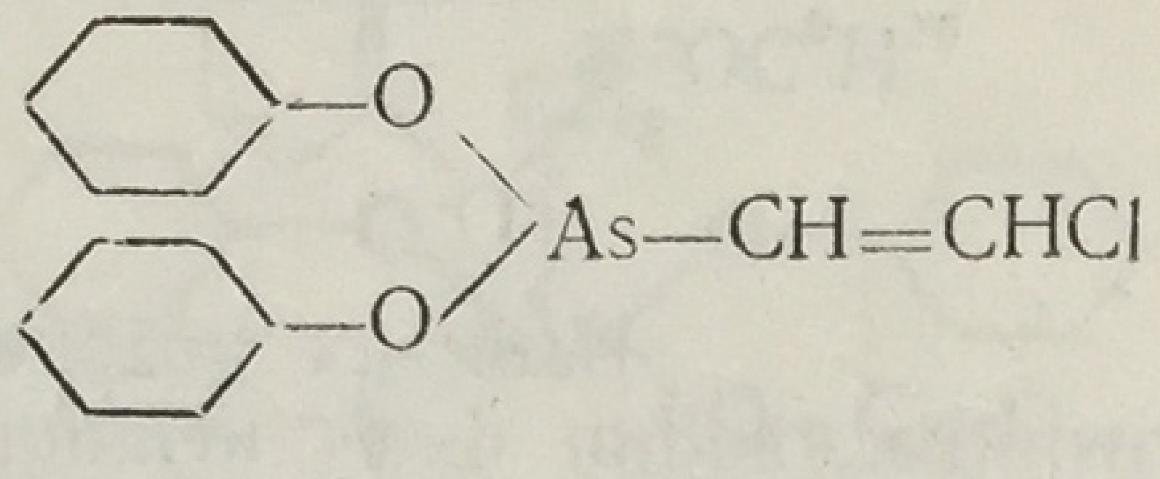
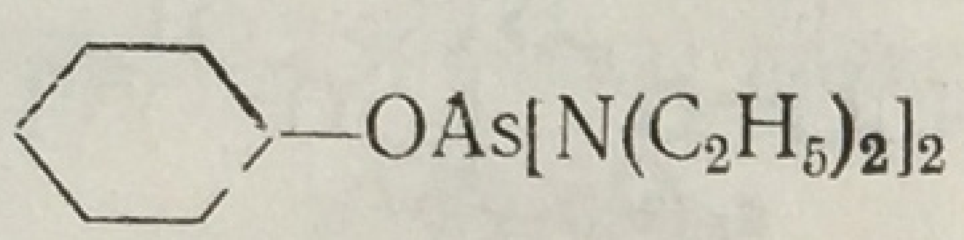
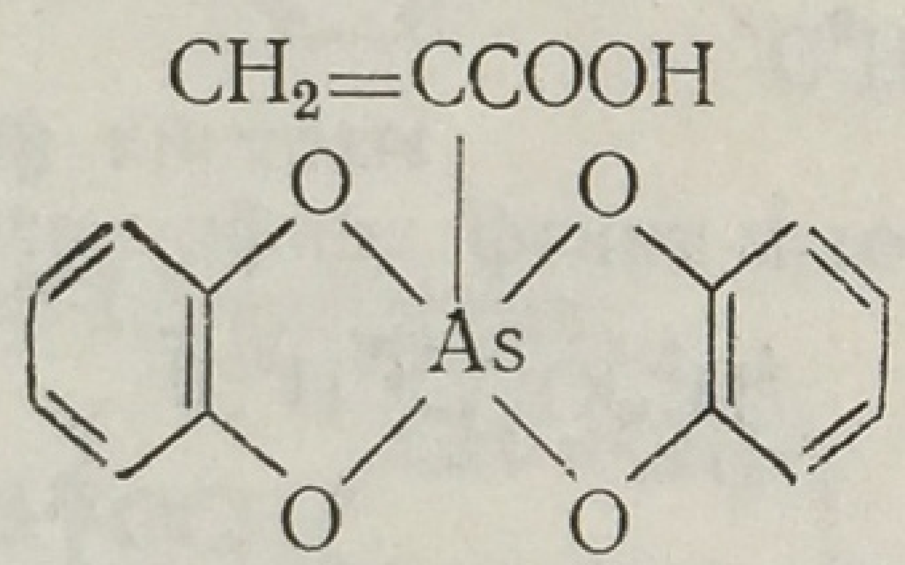
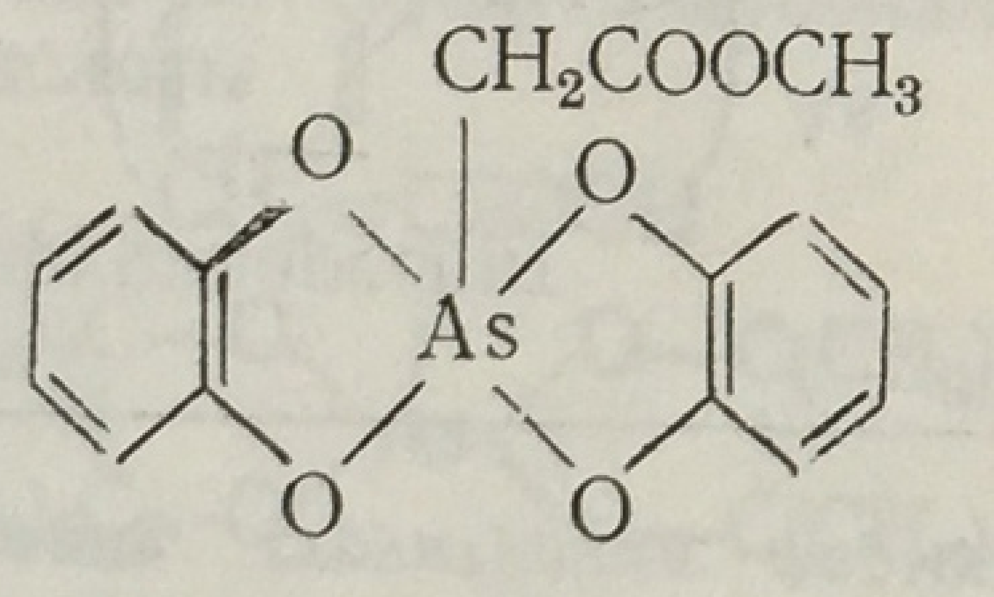
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{14}H_{17}O_6As$	2,2′-Диметил-1,1′-диоксодипропан-1,2-диоловый эфир фениларсиновой кислоты 	Фениларсиновая кислота, α-оксиизомасляная кислота	Уксусный ангидрид, нагревание	—	67
$C_{14}H_{21}O_3As$	1-Бутоксипропан-2,3-диоловый эфир *n*-толиларсинистой кислоты 	*n*-Толилдихлорарсин, 1-бутоксипропандиол-2,3	—	63,1	23, 83
»	Октиловый эфир пирокатехинмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид пирокатехинмышьяковистой кислоты, октанол	Пиридин, бензол	44,4	48
$C_{14}H_{23}OAs$	Бутиловый эфир бутилфениларсинистой кислоты  $\begin{matrix}C_4H_9\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>AsOC_4H_9$	Бис-(бутилфениларсил)-оксид, бутанол	Сульфат меди, нагревание	80,0	35
$C_{14}H_{23}O_2As$	Дибутиловый эфир фениларсинистой кислоты $C_6H_5As(OC_4H_9)_2$	Фенилдихлорарсин, бутилат натрия	Диэтиловый эфир, нагревание	50,6	14
»	Диизобутиловый эфир фениларсинистой кислоты  $C_6H_5As\left(OCH_2CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)_2$	Фенилдихлорарсин, изобутилат натрия	То же	—	14
$C_{14}H_{24}O_{12}As_2$	Пентаэтиленгликолевый эф				

»	Диизобутиловый эфир фениларсинистой кислоты  $C_6H_5As(OCH_2CH(CH_3)_2)_2$	Фенилдихлорарсин, изобутилат натрия	То же	—	14
$C_{14}H_{24}O_{12}As_2$	Пентаэтиленгликолевый эфир диарсонуксусной кислоты 	Диэтиленгликолевый эфир арсонуксусной кислоты, этиленгликоль	Нагревание до 100 °C	—	96, 73
$C_{14}H_{25}O_4As$	Дигексен-1,3-иловый эфир ацетомышьяковистой кислоты  $CH_3COOAs(OCH(CH{=}CH_2)(C_3H_7))_2$	Тригексен-1,3-иларсенит, уксусный ангидрид	Нагревание	—	106
$C_{14}H_{27}O_3As$	Этилдициклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, этанол	Пиридин, диэтиловый эфир, —5 °C, нагревание 1 ч	9,4	108
»	То же	Хлорангидрид диэтилмышьяковистой кислоты, циклогексанол	То же	7,4	108
»	»	Трициклогексиларсенит, триэтиларсенит	130 °C, нагревание 2 ч	—	108

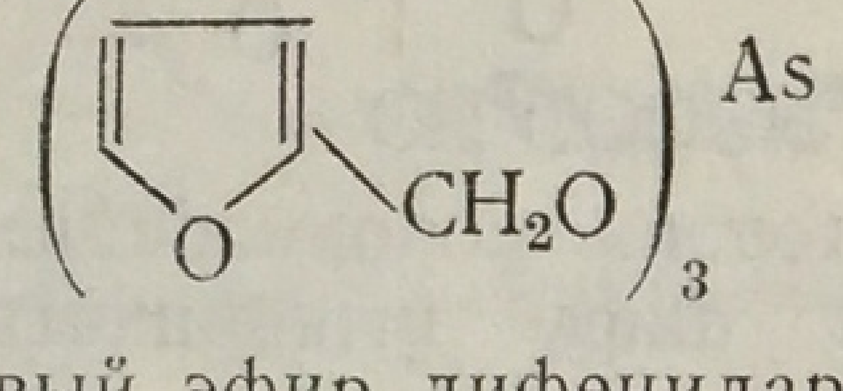
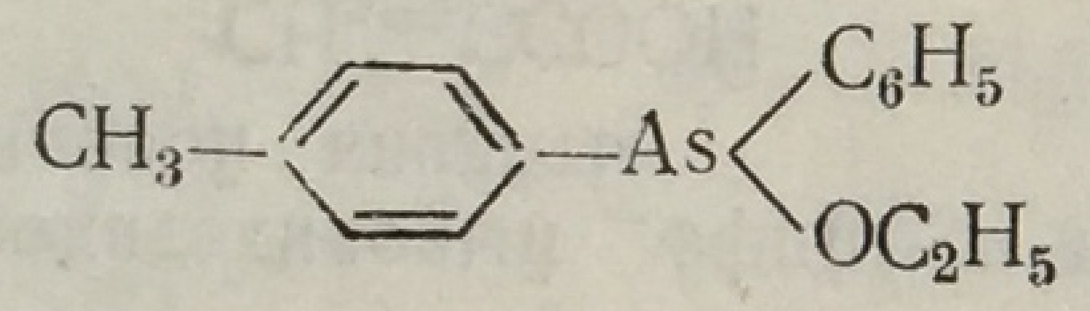
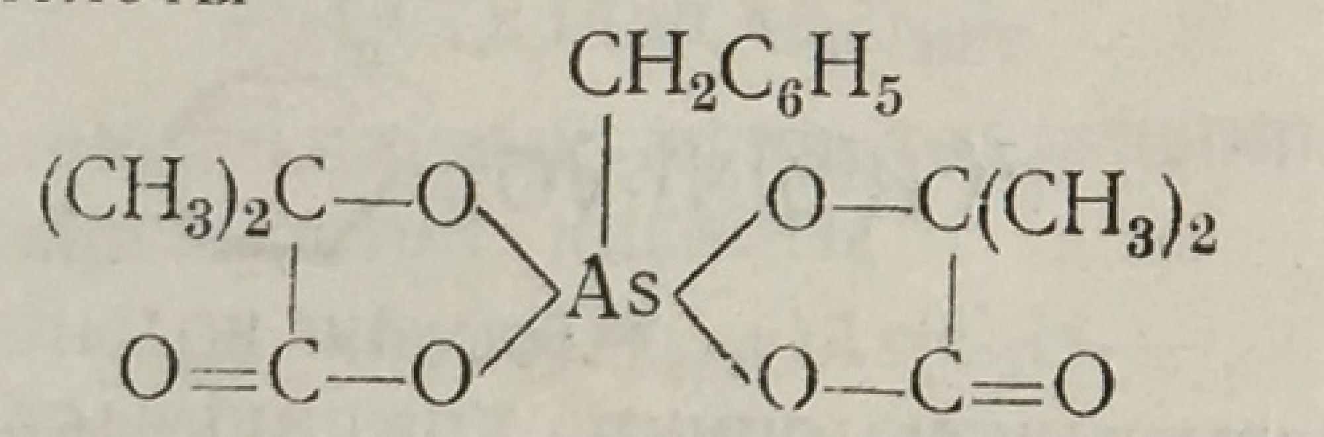
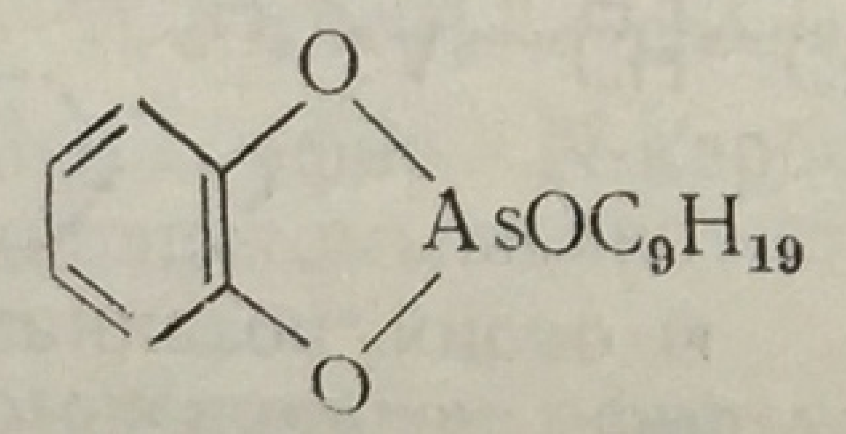
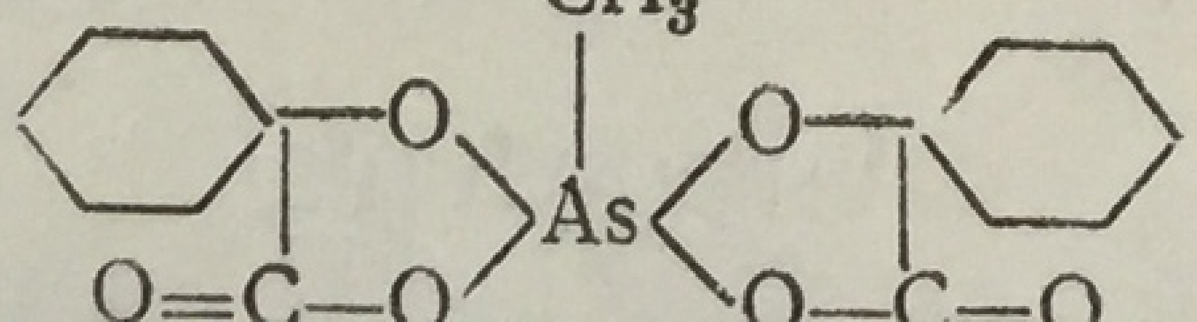
Продолжение

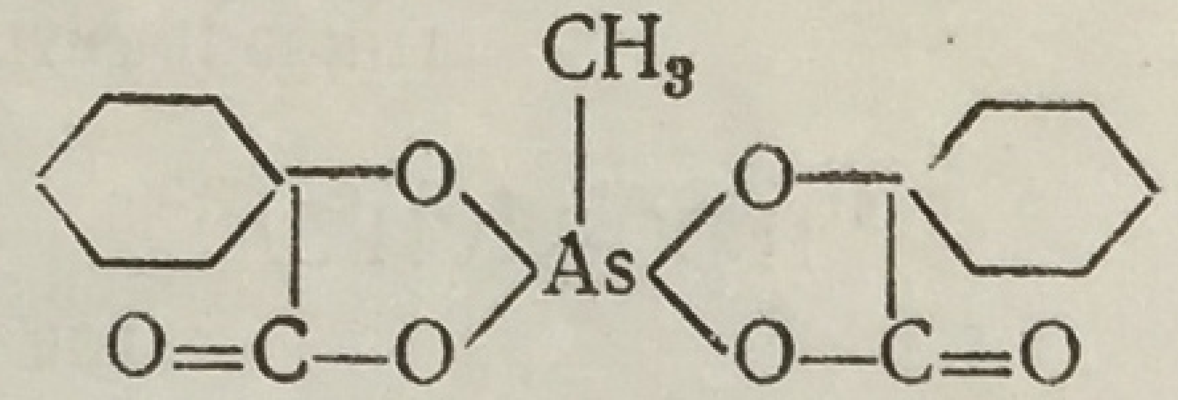
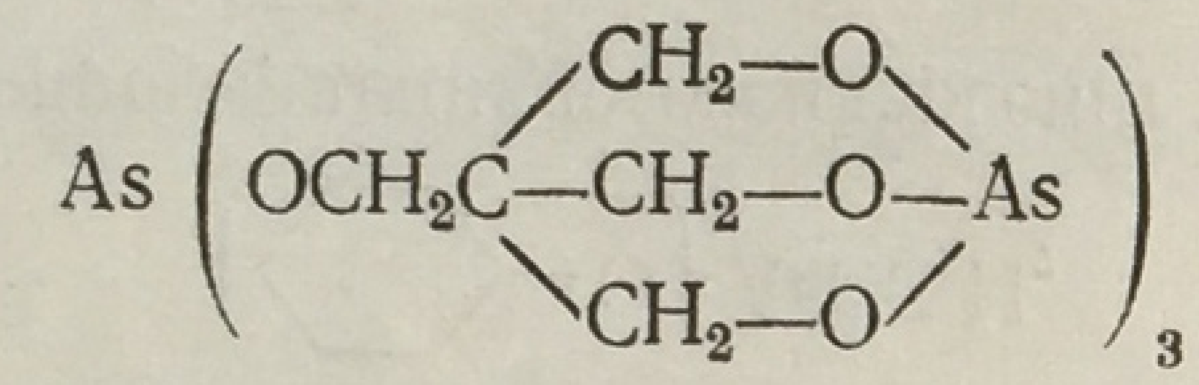
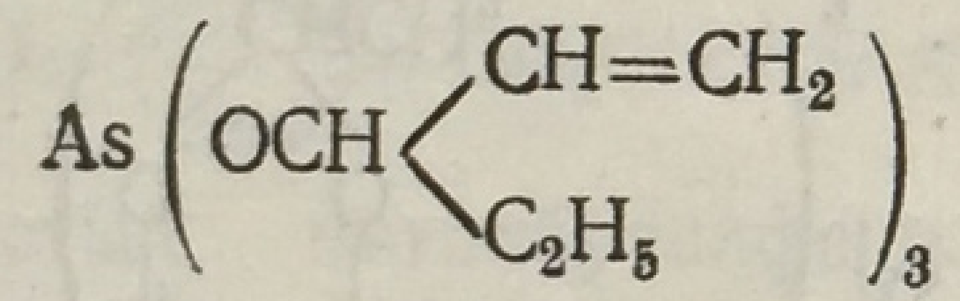
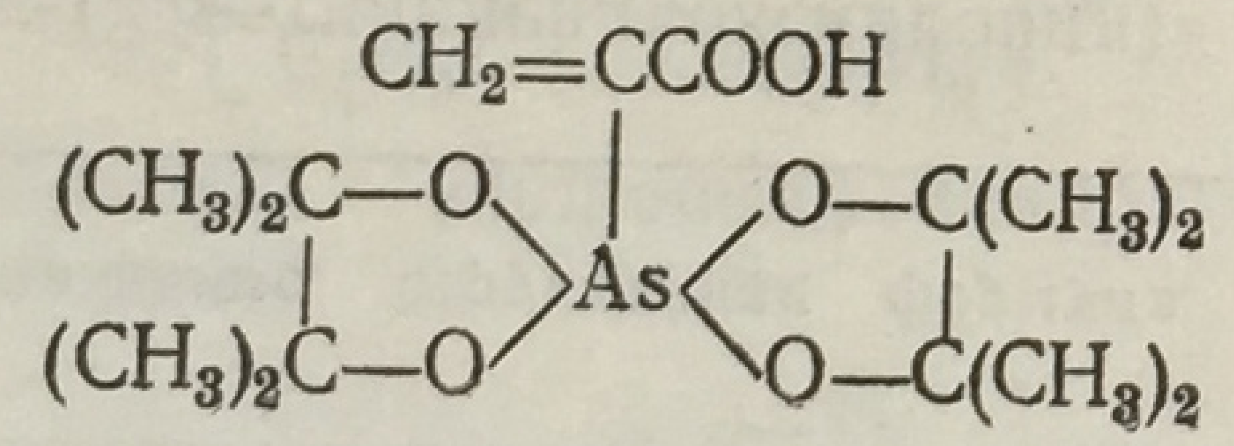
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{14}H_{29}O_3As$	Дибутилциклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, бутанол	Пиридин, диэтиловый эфир, —5 °C, нагревание 1 *ч*	38,6	*108*
»	Диизобутилциклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, изобутанол	То же	32,4	*108*
$C_{14}H_{27}O_6As$	Дипинаконовый эфир арсонуксусной кислоты 	Арсонуксусная кислота, пинакон	Этанол	—	*96, 73*
$C_{14}H_{29}O_4As$	Дигексиловый эфир ацетомышьяковистой кислоты $CH_3COOAs(OC_6H_{13})_2$	Тригексиларсенит, уксусный ангидрид	Нагревание	—	*49*
$C_{14}H_{32}O_2As_2$	Этиленгликолевый эфир тетрапропилдиарсинистой кислоты $(C_3H_7)_2AsO(CH_2)_2OAs(C_3H_7)_2$	Бис-(дипропиларсил)-оксид, этиленгликоль	То же	82,1	*11*
$C_{14}H_{12}OCl_3As$	2,2,2-Трихлорэтиловый эфир дифениларсинистой кислоты $(C_6H_5)_2AsOCH_2CCl_3$	Этиловый эфир дифениларсинистой кислоты, 2,2,2-трихлорэтанол	»	83,17	*45*
$C_{14}H_{20}O_6NAs$	Диэтиловый эфир N-карбобензилоксиаминоацетомышьяковистой кислоты $C_6H_5CH_2OOCNHCH_2COOAs(OC_2H_5)_2$	Хлорангидрид диэтилмышьяковистой кислоты, N-карбобензилоксиглицин	Триэтиламин, толуол	—	*90*

$C_{14}H_{24}O_2ClAs$	Дициклогексиловый эфир 2-хлорвиниларсинистой кислоты 	2-Хлорвинилдихлорарсин, циклогексанол	Триэтиламин, гексан	35,9	*24*

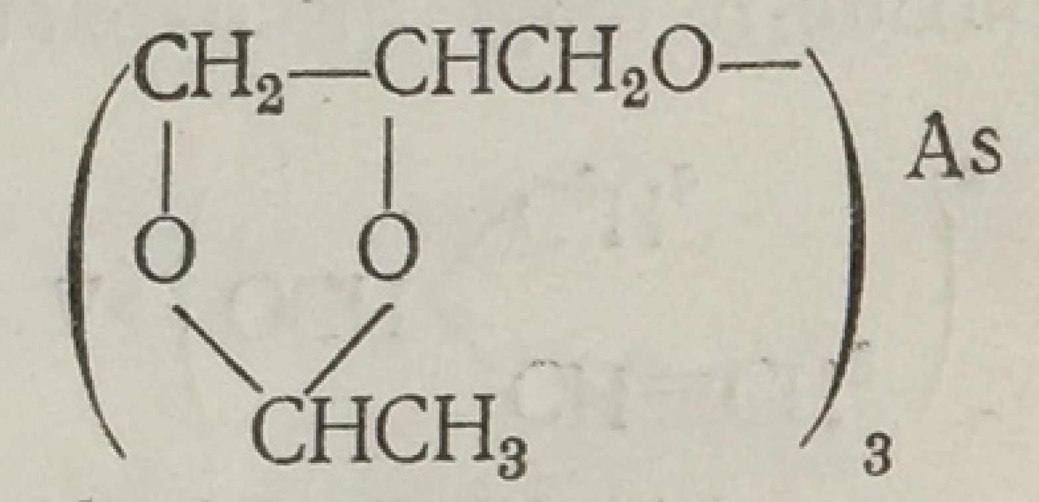
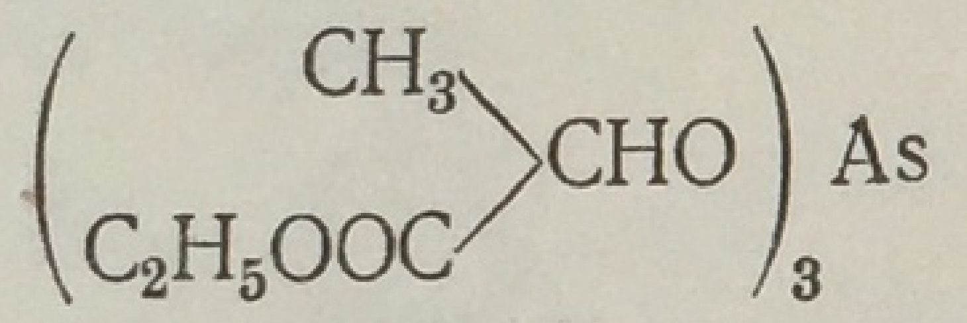
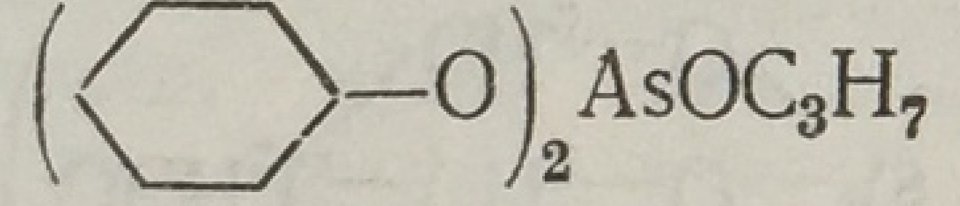
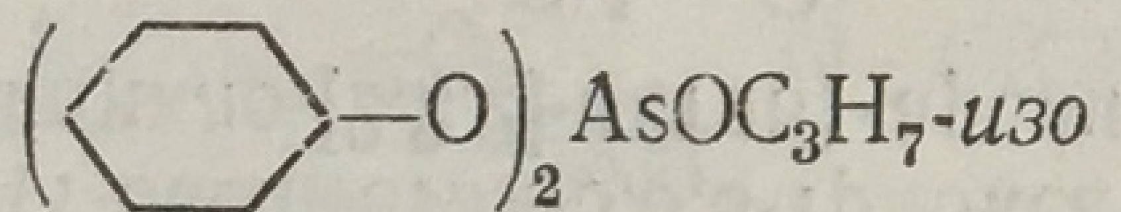
$C_{14}H_{24}O_2ClAs$	Дициклогексиловый эфир 2-хлорвиниларсинистой кислоты 	2-Хлорвинилдихлорарсин, циклогексанол	Триэтиламин, гексан	35,9	*24*
$C_{14}H_{31}ON_2As$	Тетраэтилдиамид циклогексилмышьяковистой кислоты 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, диэтиламин	Диэтиловый эфир, —4 °C, нагревание 1 *ч*	33,1	*108*
C_{15}					
$C_{15}H_{11}O_6As$	Дипирокатехиновый эфир α-арсонакриловой кислоты 	α-Арсонакриловая кислота, пирокатехин	Уксусная кислота	—	*98*
$C_{15}H_{13}O_6As$	Дипирокатехиновый эфир карбметоксиметиларсиновой кислоты 	Карбметоксиметиларсиновая кислота, пирокатехин	То же	—	*97*
$C_{15}H_{15}OAs$	Аллиловый эфир дифениларсинистой кислоты $(C_6H_5)_2AsOCH_2CH{=}CH_2$	Дифенилхлорарсин, натрий, аллиловый спирт	Ксилол, нагревание	39	*82*

Продолжение

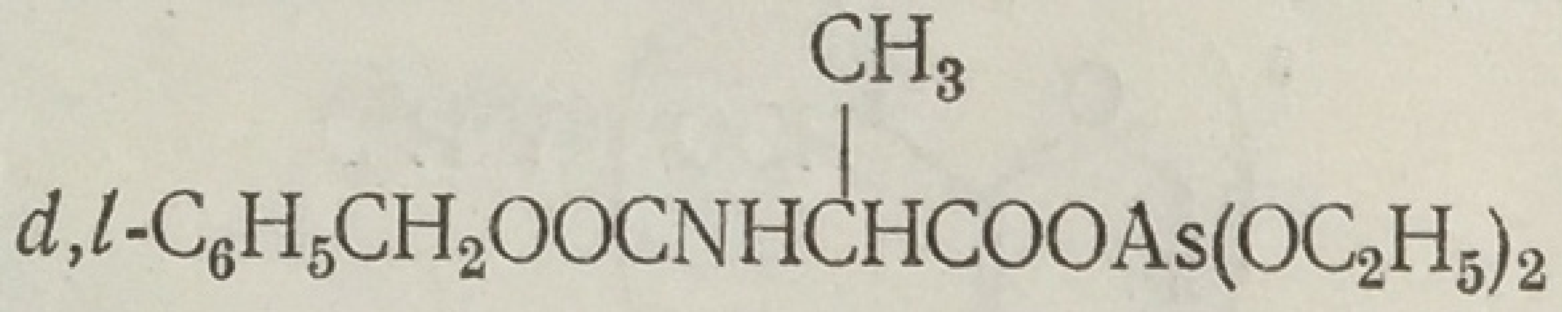
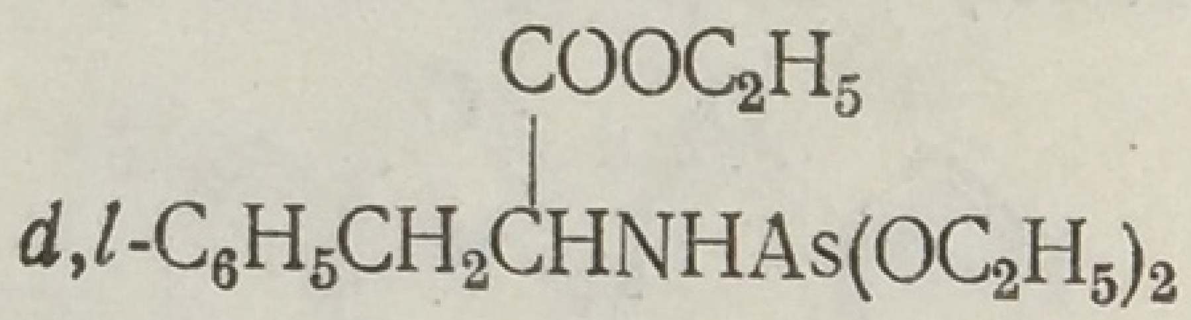
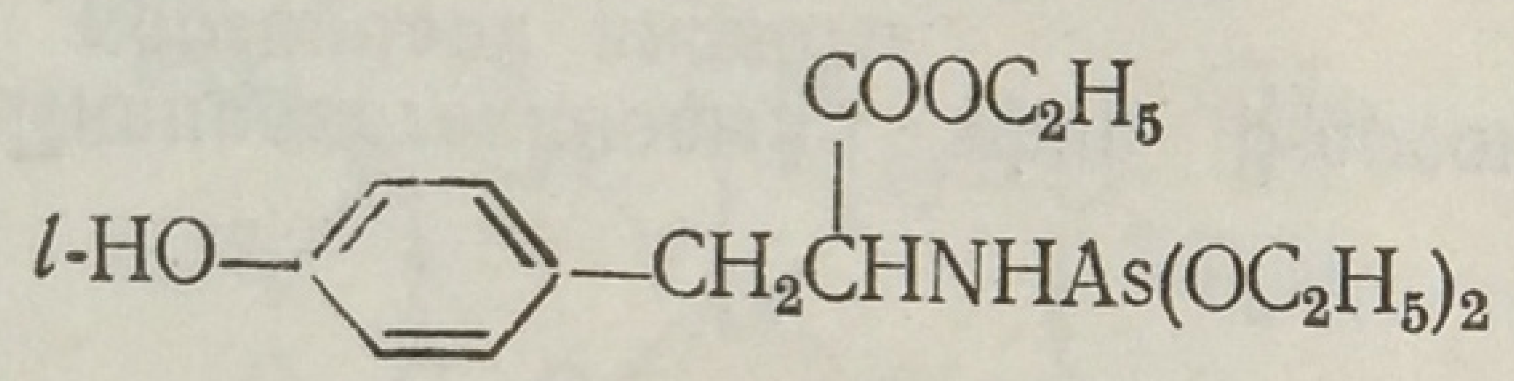
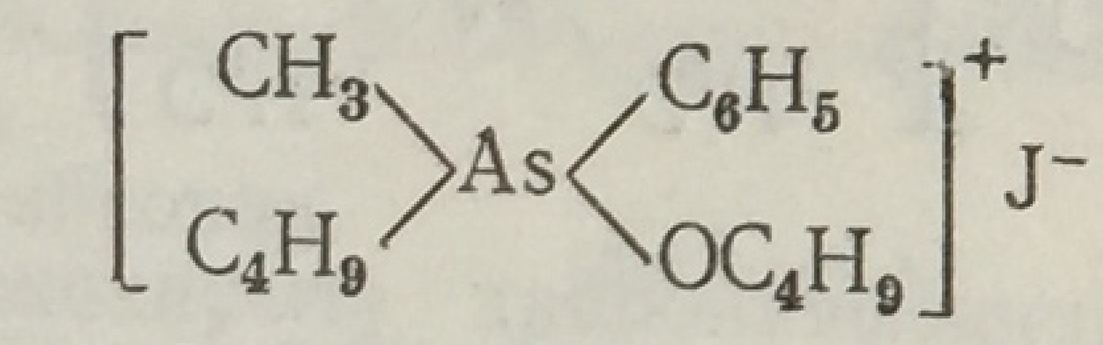
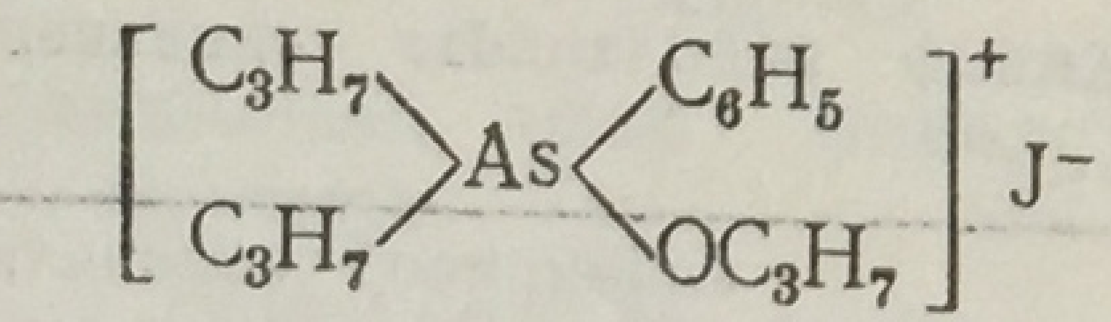
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{15}H_{15}O_6As$	Трифурфуриларсенит 	Триэтиларсенит, фурфуриловый спирт	Кипячение 2 *ч*	38,1	7
$C_{15}H_{17}OAs$	Пропиловый эфир дифениларсинистой кислоты $(C_6H_5)_2AsOC_3H_7$	Дифенилхлорарсин, пропилат натрия	Диэтиловый эфир, нагревание	—	*14*
»	Этиловый эфир фенил-*п*-толиларсинистой кислоты 	Фенил-*п*-толилхлорарсин, этилат натрия	То же	65,3	*14*
$C_{15}H_{19}O_6As$	2,2′-Диметил-1,1′-диоксодипропан1,2-диоловый эфир бензиларсиновой кислоты 	Бензиларсиновая кислота, 1-оксиизомасляная кислота	Уксусный ангидрид, нагревание	—	*67*
$C_{15}H_{23}O_3As$	Нониловый эфир пирокатехинмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид пирокатехинмышьяковистой кислоты, нонанол	Пиридин, бензол	46,0	*48*
$C_{15}H_{23}O_6As$	*α,α′*-Диоксо-1,1′-диметилдициклогексан-*α*,1-диоловый эфир метиларсиновой кислоты 	Метиларсиновая кислота, циклогексанол-1-карбоновая кислота	Бензол, наргевание	—	67

$C_{15}H_{23}O_6As$	α,α′-Диоксо-1,1′-диметилдициклогексан-α,1-диоловый эфир метиларсиновой кислоты 	Метиларсиновая кислота, циклогексанол-1-карбоновая кислота	Бензол, нагревание	—	67
$C_{15}H_{24}O_{12}As_4$	Трис-(1-оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан)-арсин 	1-Оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан, триэтиларсенит	120—200 °С, вакуум	96,8	107
»	То же	1-Оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан, мышьяковистый ангидрид	120 °С, вакуум, 160—180 °С	93,8	107
$C_{15}H_{27}O_3As$	Трипентен-1,3-иларсенит  $As\left(OCH\begin{smallmatrix}CH=CH_2\\C_2H_5\end{smallmatrix}\right)_3$	Треххлористый мышьяк, пентенол-1,3	Пиридин	—	106
$C_{15}H_{27}O_6As$	Дипинаконовый эфир α-арсонакриловой кислоты 	α-Арсонакриловая кислота, пинакогидрат	Этанол	—	98

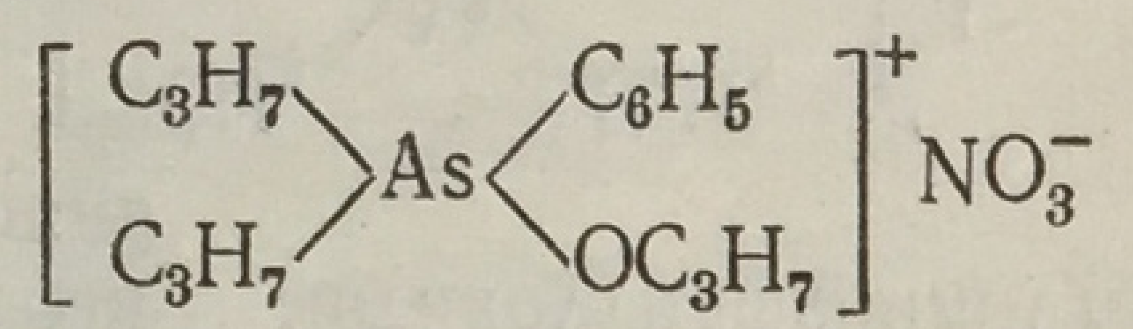
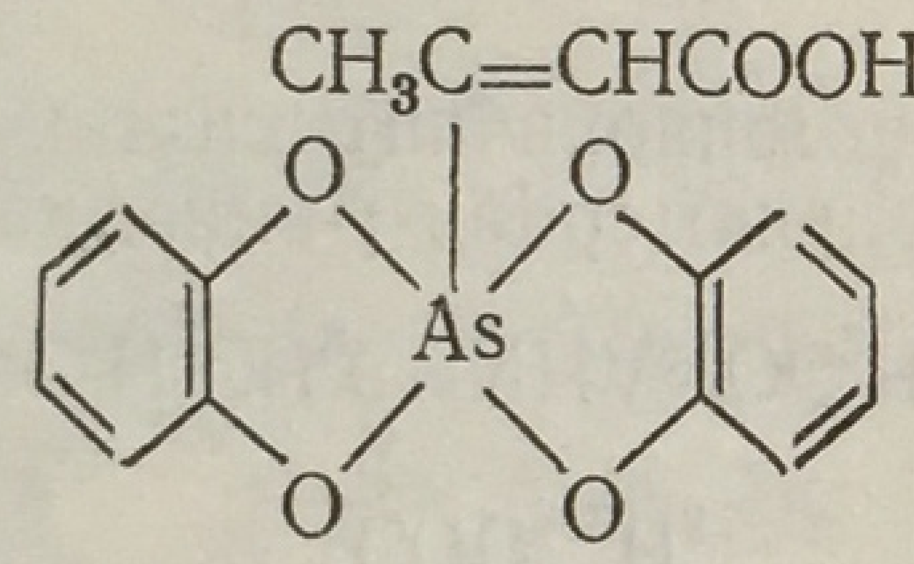
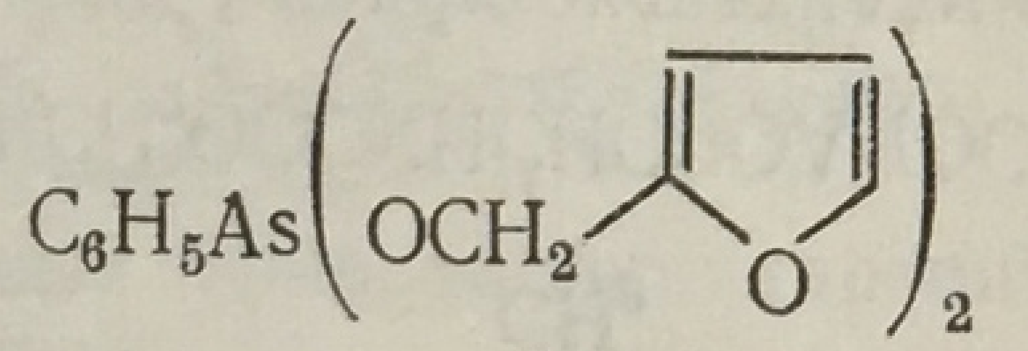
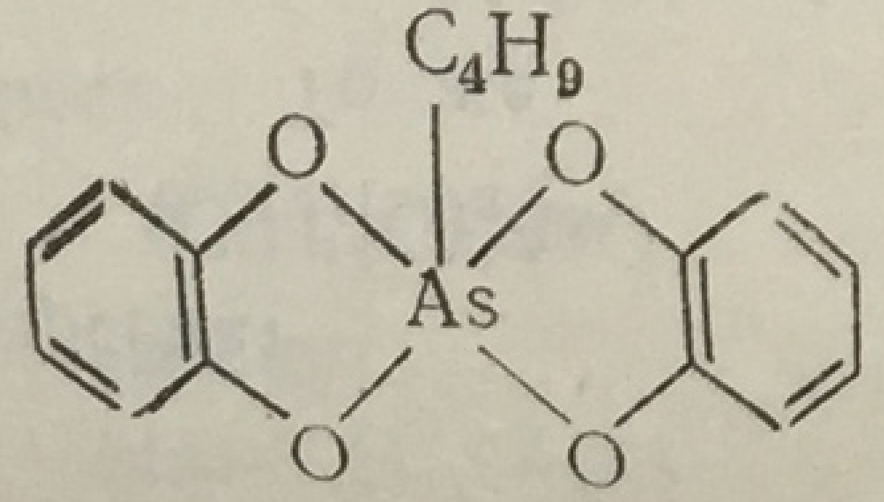
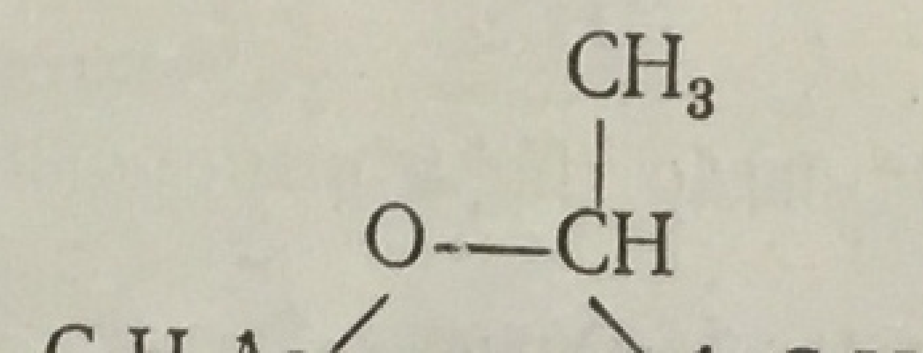
Продолжение

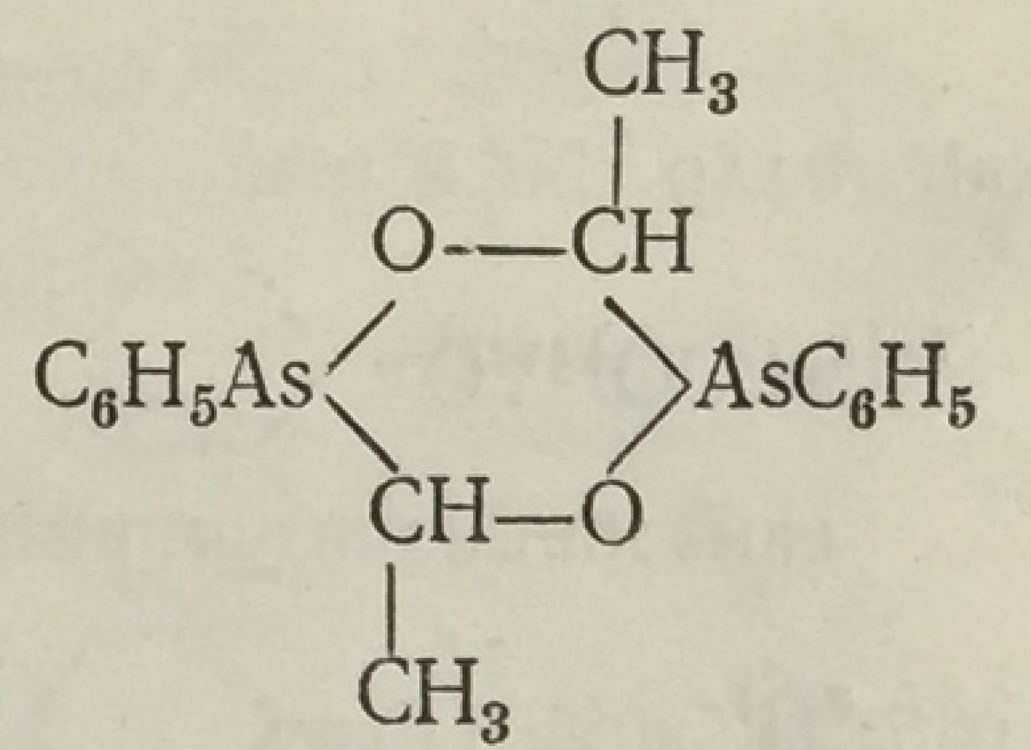
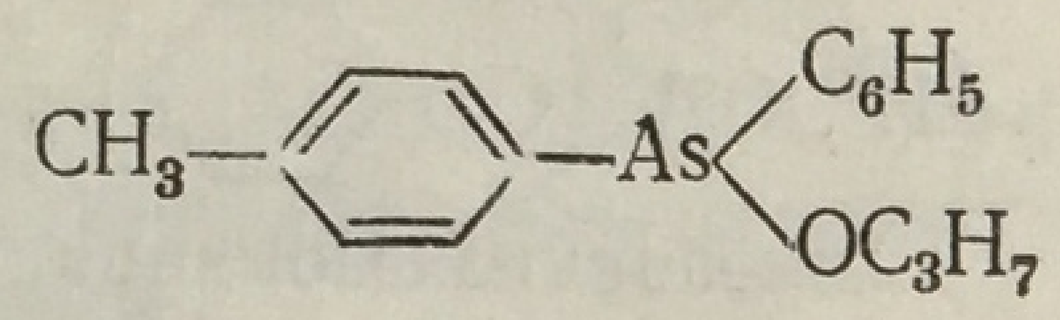
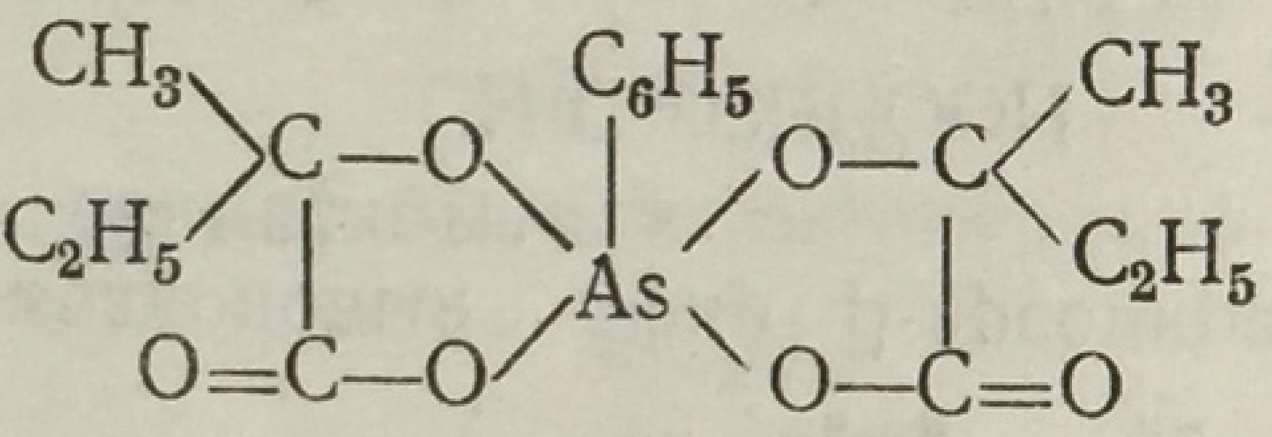
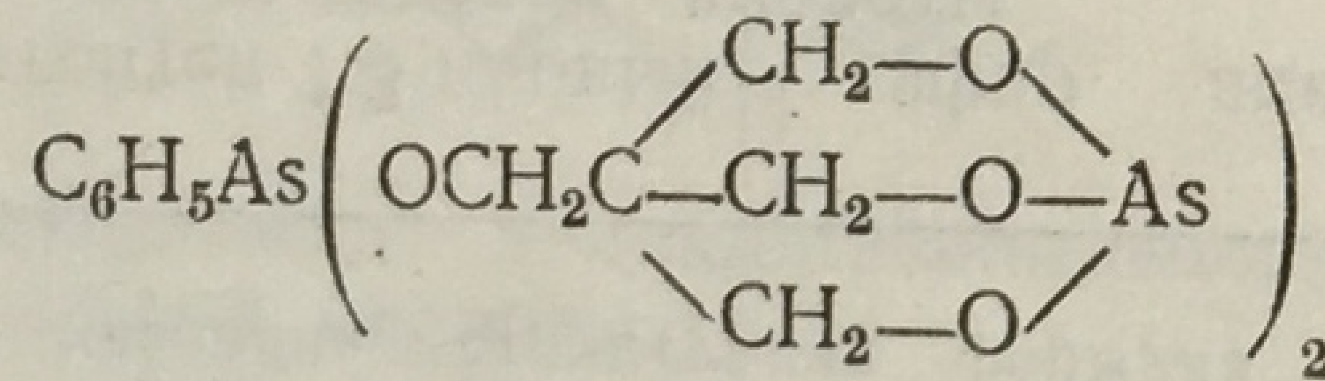
Полученное соединение: суммарная формула	Полученное соединение: название, структурная формула	Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
$C_{15}H_{27}O_9As$	Трис-(2,3-этилидендиоксипропил)-арсенит 	Мышьяковистый ангидрид, 2,3-этилидендиоксипропиловый спирт	—	—	*38*
»	Три-(1-карбэтоксиэтил)-арсенит 	Мышьяковистый ангидрид, этиллактат	—	—	*38*
$C_{15}H_{29}O_3As$	Пропилдициклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, пропанол	Пиридин, диэтиловый эфир, —5 °С, нагревание 1 *ч*	9,3	*108*
»	Изопропилдициклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, изопропанол	То же	9,5	*108*
$C_{15}H_{33}OAs$	Нониловый эфир дипропиларсинистой кислоты $(C_3H_7)_2AsOC_9H_{19}$	Бис-(дипропиларсил)-оксид, нонанол	Нагревание	89,0	*11*
$C_{15}H_{33}O_3As$	Триамиларсенит $(C_5H_{11}O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, амиловый спирт	Сульфат меди, нагревание	54,0	*29*
»	Триизоамиларсенит (*изо*-$C_5H_{11}O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, изоамиловый спирт	То же	58,62	*29, 40*

$C_{15}H_{33}O_4As$	Триамиларсенат $(C_5H_{11}O)_3AsO$	Арсенат серебра, иодистый амил	Нагревание до 100 °С	—	*8*
»	То же				

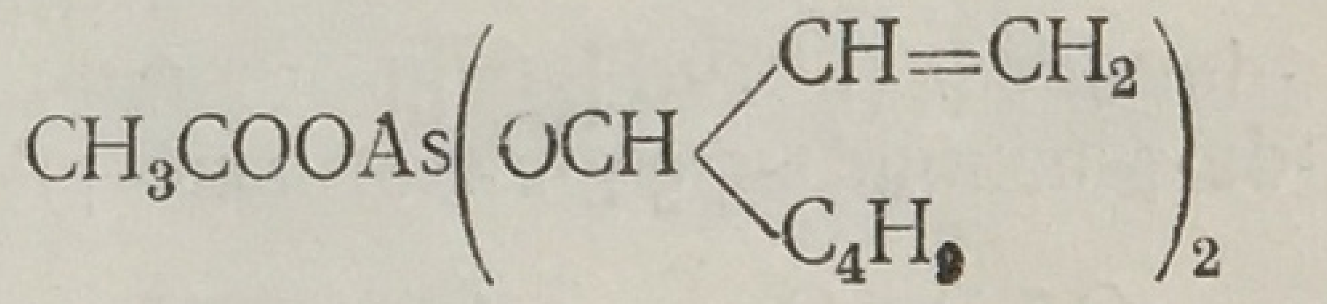
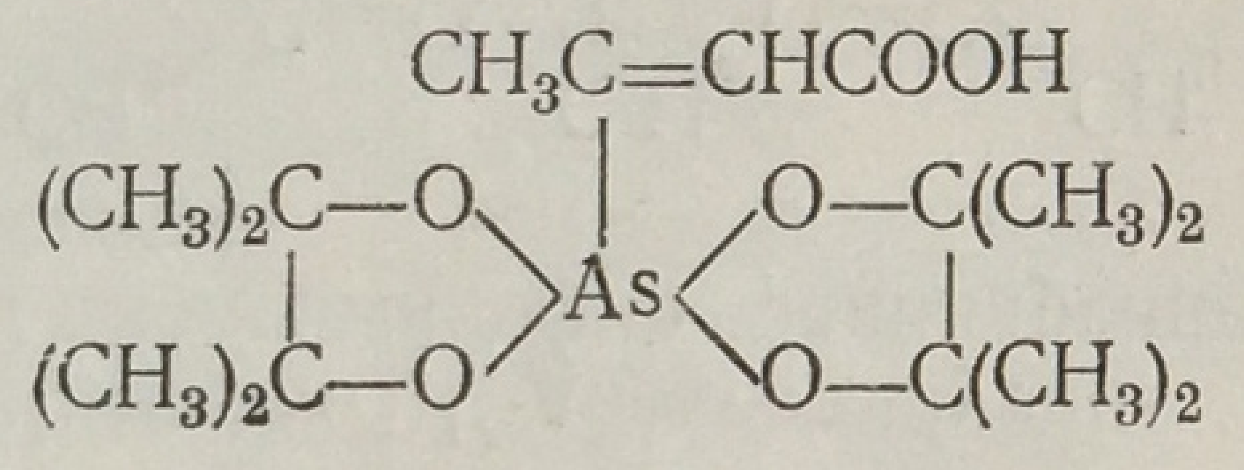
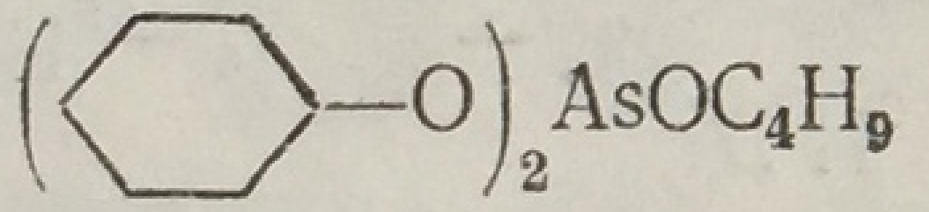
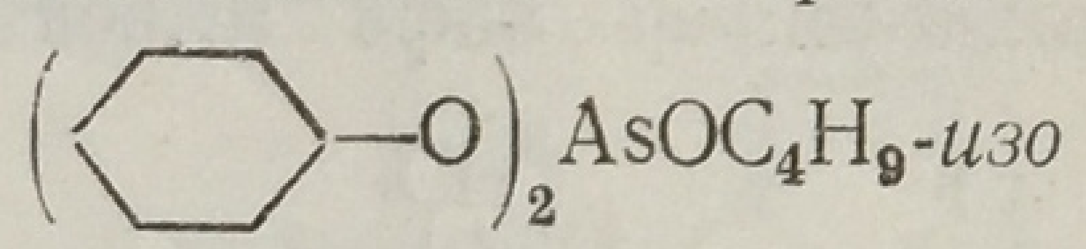
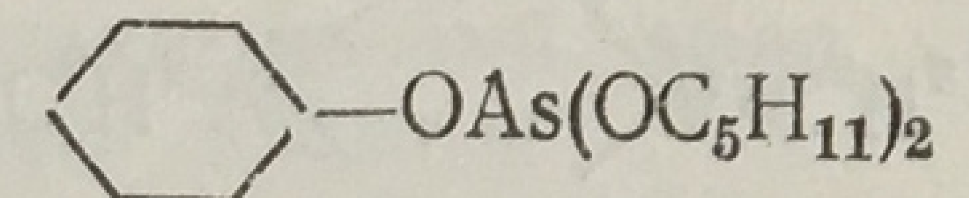
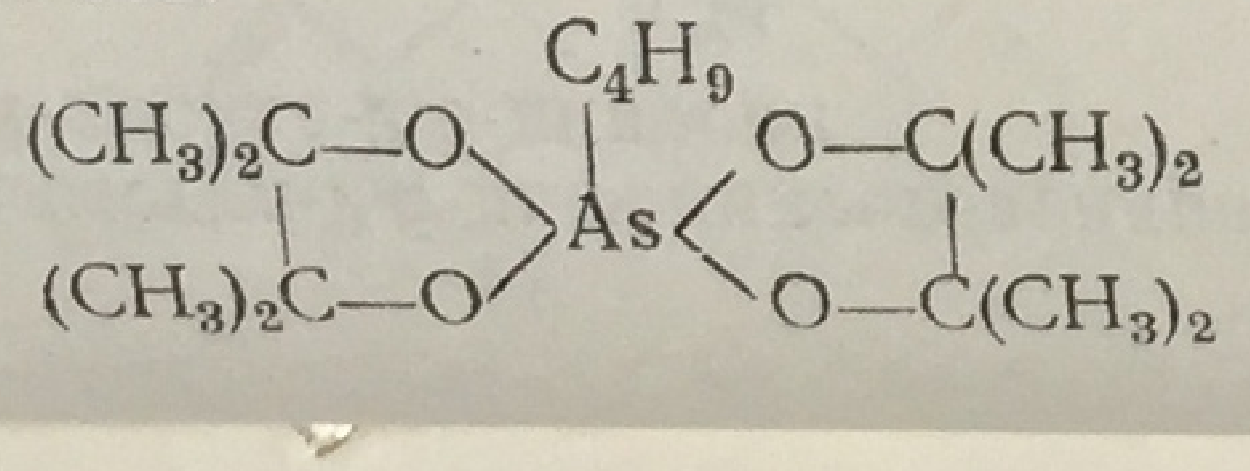
$C_{15}H_{33}O_4As$	Триамиларсенат $(C_5H_{11}O)_3AsO$	Арсенат серебра, иодистый амил	Нагревание до 100 °C	—	8
»	То же	Триамиларсенит, бром	Охлаждение	43	109
$C_{15}H_{22}O_6NAs$	Диэтиловый эфир *d,l*-1-(карбобензилоксиамино)-пропионовой кислоты  $d,l\text{-}C_6H_5CH_2OOCNH\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}HCOOAs(OC_2H_5)_2$	—	—	—	90
$C_{15}H_{24}O_4NAs$	*d,l*-2-Фенил-1-карбэтоксиэтиламид диэтилмышьяковистой кислоты  $d,l\text{-}C_6H_5CH_2\overset{COOC_2H_5}{\overset{\vert}{C}}HNHAs(OC_2H_5)_2$	Хлорангидрид диэтилмышьяковистой кислоты, этиловый эфир *d,l*-фенилаланина	Триэтиламин, хлороформ, диэтиловый эфир	—	91
$C_{15}H_{24}O_5NAs$	*l*-2-*п*-Оксифенил-1-карбэтоксиэтиламид диэтилмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид диэтилмышьяковистой кислоты, этиловый эфир 2-*п*-оксифенил-1-аминопропионовой кислоты	Триэтиламин, толуол	—	91
$C_{15}H_{26}OJAs$	Иодистый метилбутилфенилбутоксиарсоний  $\left[\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}>As<\begin{matrix}C_6H_5\\OC_4H_9\end{matrix}\right]^+J^-$	Бутиловый эфир бутилфениларсинистой кислоты, иодистый метил	Выдерживают 5 ч при 20 °C	—	35
»	Иодистый дипропилфенилпропоксиарсоний  $\left[\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}>As<\begin{matrix}C_6H_5\\OC_3H_7\end{matrix}\right]^+J^-$	Пропиловый эфир пропилфениларсинистой кислоты, иодистый пропил	140 °C, нагревание 5 ч	—	35

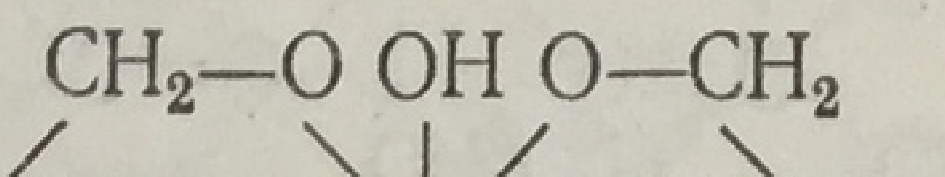
Продолжение

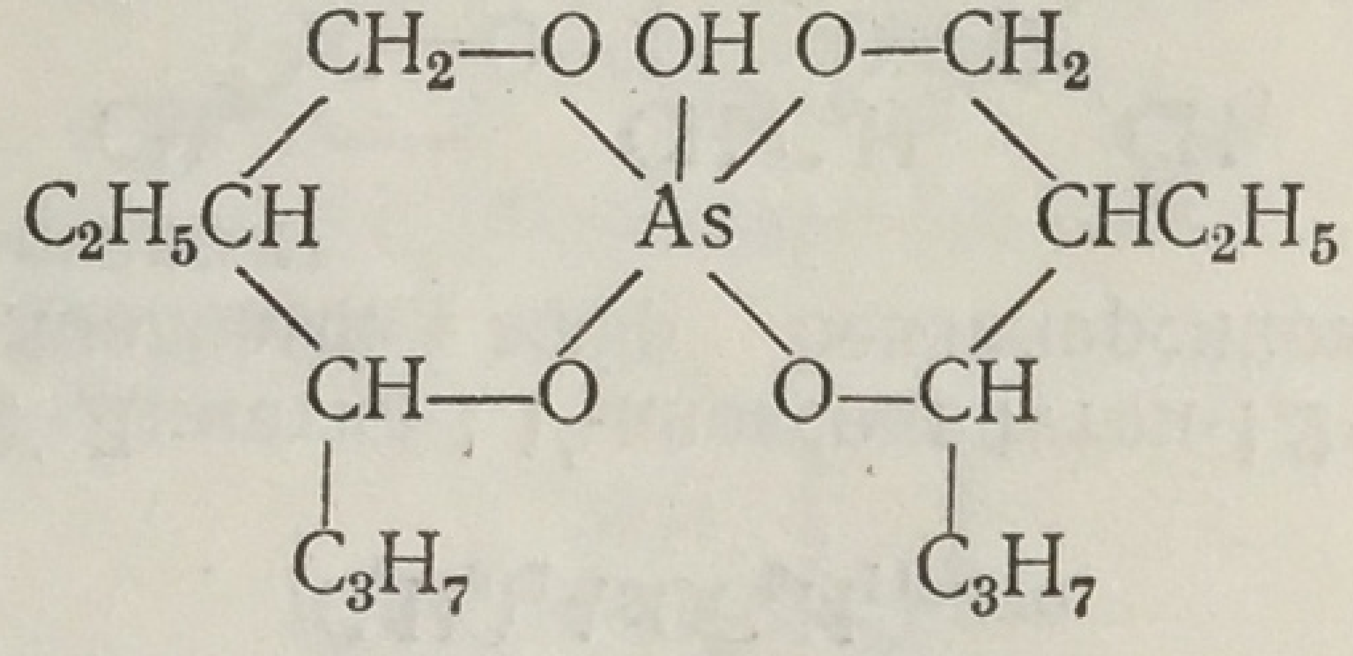
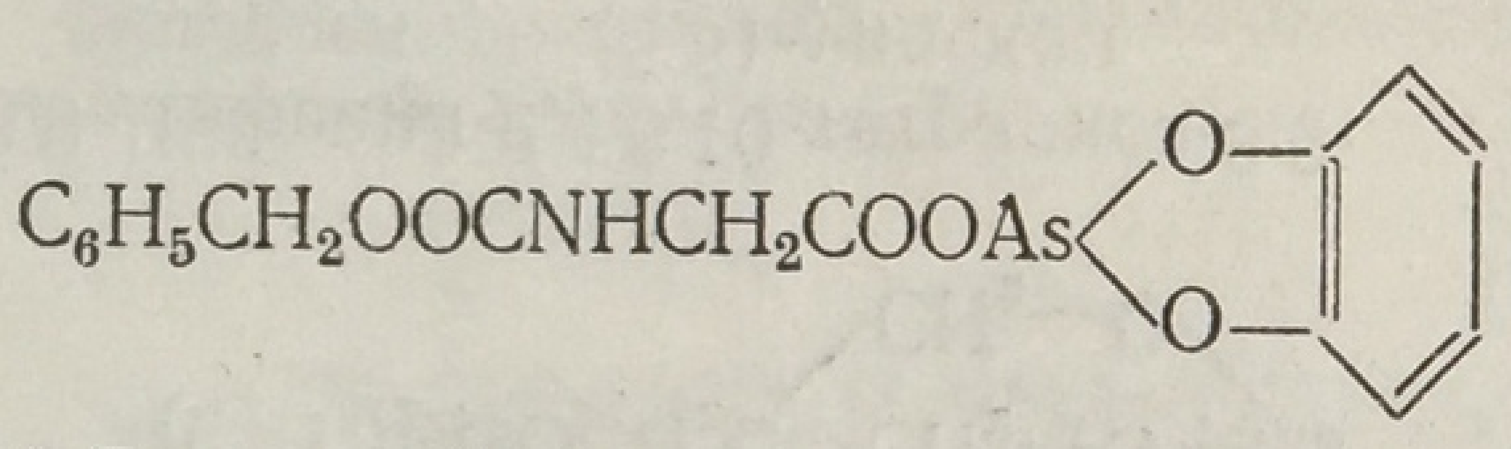
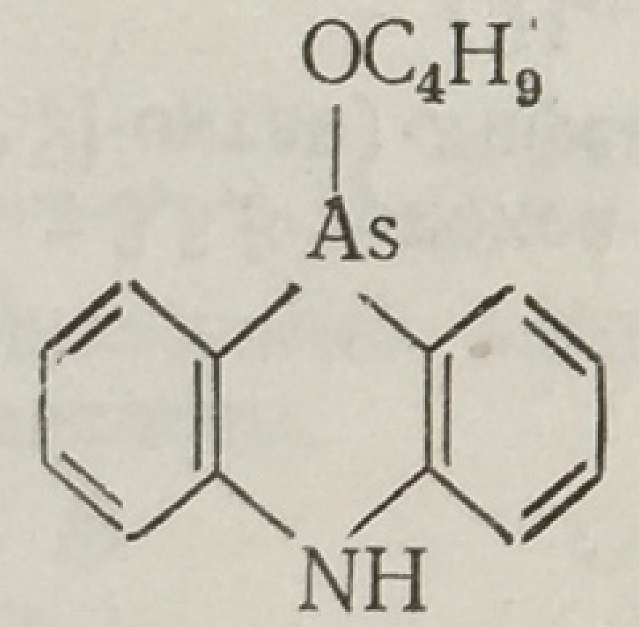
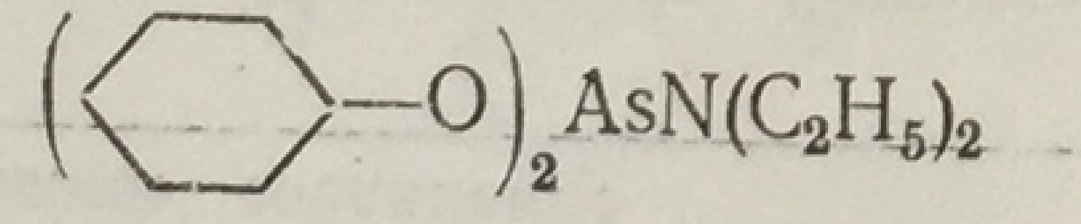
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{15}H_{26}O_4NAs$	Азотнокислый дипропилфенилпропоксиарсоний  $\left[(C_3H_7)_2As(C_6H_5)(OC_3H_7)\right]^+ NO_3^-$	Иодистый дипропилфенилпропоксиарсоний, азотная кислота	Нагревание	—	68
C_{16}					
$C_{16}H_{13}O_6As$	Дипирокатехиновый эфир β-арсонкротоновой кислоты 	—	—	—	98
$C_{16}H_{15}O_4As$	Дифурфуриловый эфир фениларсинистой кислоты 	Фениларсиноксид, фурфуриловый спирт	70—75 °C при 11—12 *мм рт. ст.*, нагревание 2 *ч*	—	7
$C_{16}H_{17}O_4As$	Дипирокатехиновый эфир бутиларсиновой кислоты 	Бутиларсиновая кислота, пирокатехин	Бензол, нагревание	—	67
$C_{16}H_{18}O_2As_2$	3,6-Диметил-2,5-дифенилтетрагидро-1,4-диокса-2,5-диарсин 	Фениларсин, ацетальдегид	Хлористый водород	—	86

$C_{16}H_{18}O_2As_2$	3,6-Диметил-2,5-дифенилтетрагидро-1,4-диокса-2,5-диарсин 	Фениларсин, ацетальдегид	Хлористый водород	—	*86*
$C_{16}H_{19}OAs$	Пропиловый эфир фенил-*п*-толиларсинистой кислоты 	Фенил-*п*-толилхлорарсин, пропилат натрия	Диэтиловый эфир, нагревание	—	*14*
$C_{16}H_{21}O_6As$	2,2′-Диметил-1,1′-диоксодибутан-1,2-диоловый эфир фениларсиновой кислоты 	Фениларсиновая кислота, 1-метил-1-оксимасляная кислота	Уксусный ангидрид, нагревание	—	*67*
$C_{16}H_{21}O_8As_3$	Бис-(1-оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан)-фениларсин 	1-Оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан, диэтиловый эфир фениларсинистой кислоты	Нагревание	94,0	*107*
$C_{16}H_{27}O_2As$	Диизоамиловый эфир фениларсинистой кислоты $C_6H_5As(OC_5H_{11}\text{-}изо)_2$	Фенилдихлорарсин, изоамилат натрия	Диэтиловый эфир, нагревание	53,4	*14*, *82*

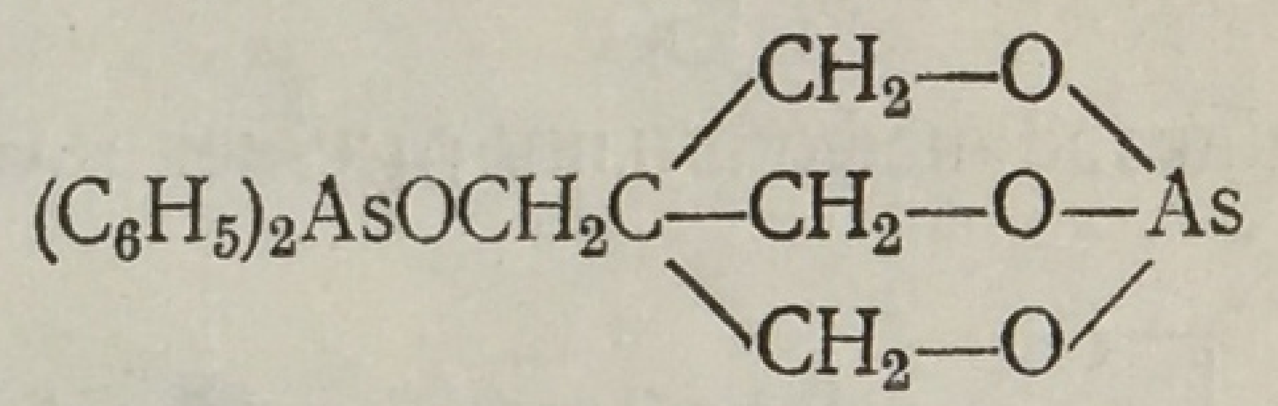
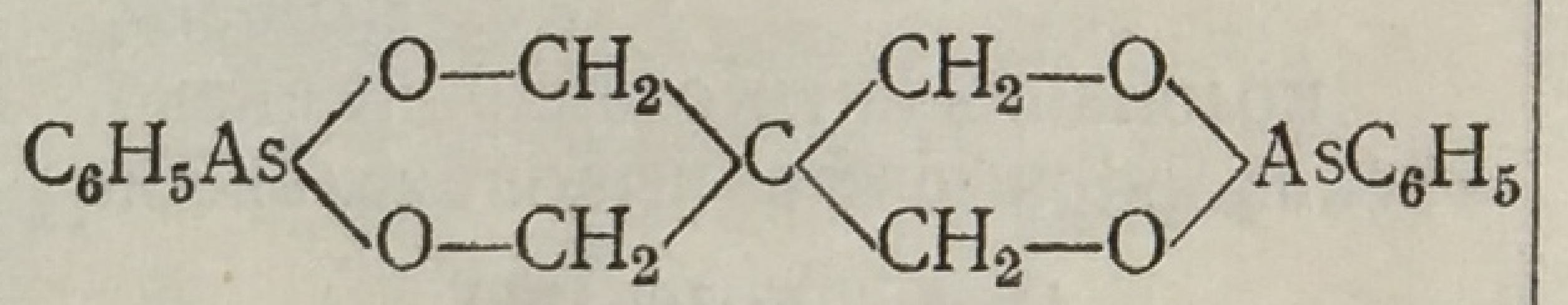
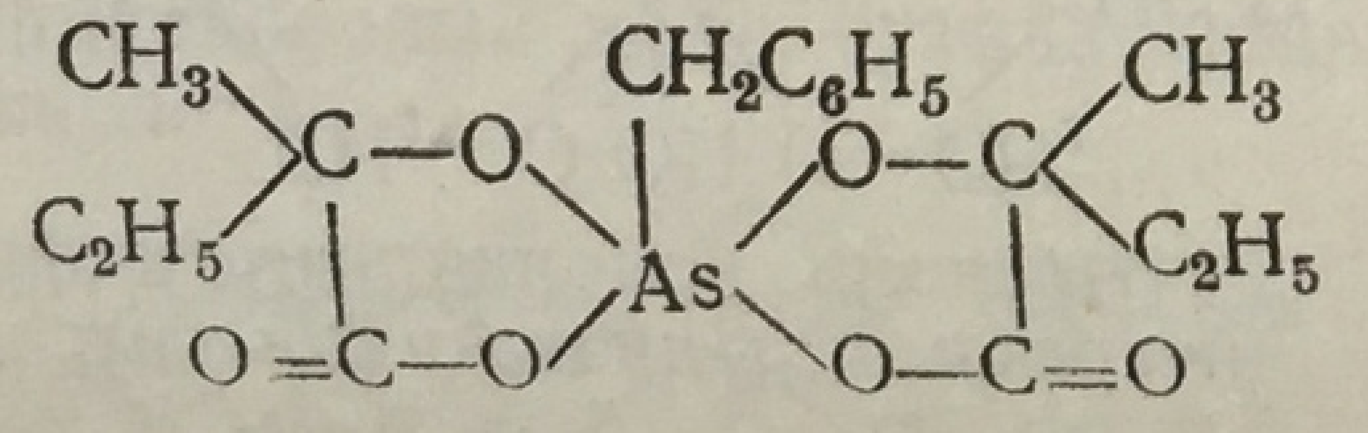
Продолжение

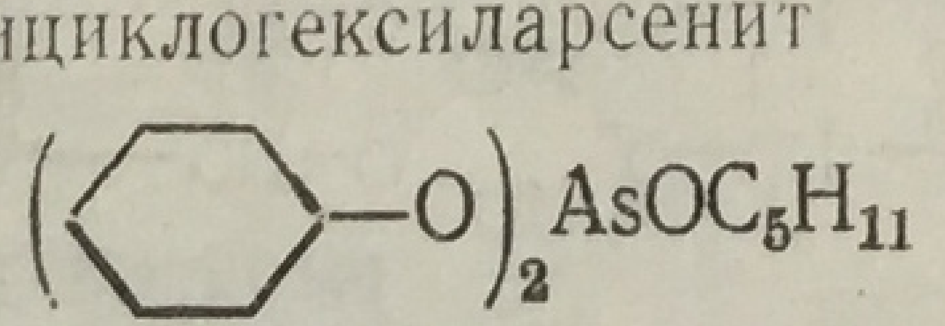
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{16}H_{29}O_4As$	Дигептен-1,3-иловый эфир ацетомышьяковистой кислоты  $CH_3COOAs\left(OCH\begin{smallmatrix}CH=CH_2\\C_4H_9\end{smallmatrix}\right)_2$	Тригептен-1,3-иларсенит, уксусный ангидрид	Нагревание	—	*106*
$C_{16}H_{29}O_6As$	Дипинаконовый эфир β-арсонкротоновой кислоты 	β-Арсонкротоновая кислота, пинакон	—	—	*98*
$C_{16}H_{31}O_3As$	Бутилдициклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, бутанол	Пиридин, диэтиловый эфир, —5 °C, нагревание 1 *ч*	8,8	*108*
»	Изобутилдициклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, изобутанол	То же	6,4	*108*
$C_{16}H_{33}O_3As$	Диамилциклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, пентанол	»	33,4	*108*
$C_{16}H_{33}O_4As$	Дипинаконовый эфир бутиларсиновой кислоты 	Бутиларсиновая кислота, пинакон	Бензол, нагревание	—	*67*

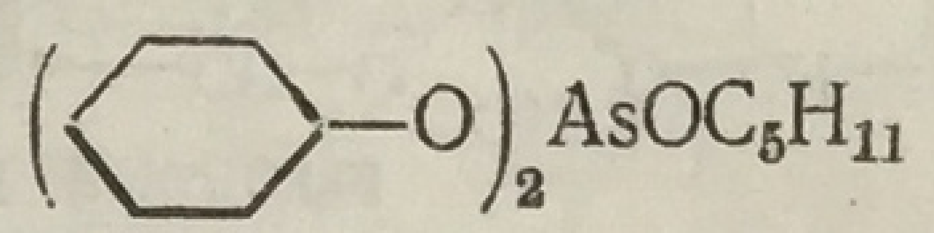
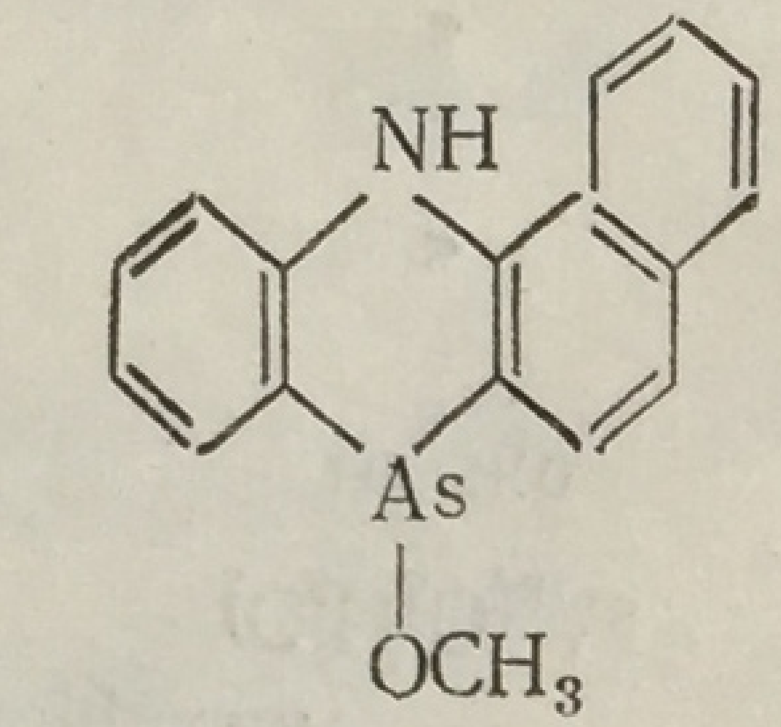
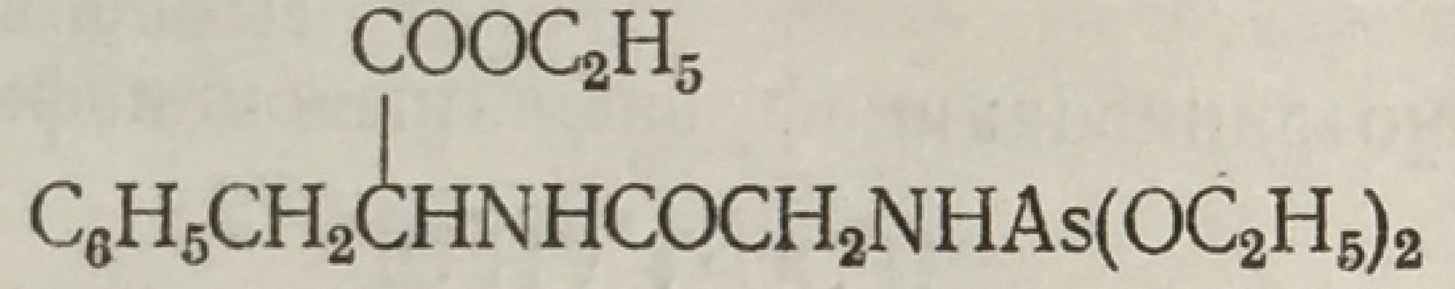
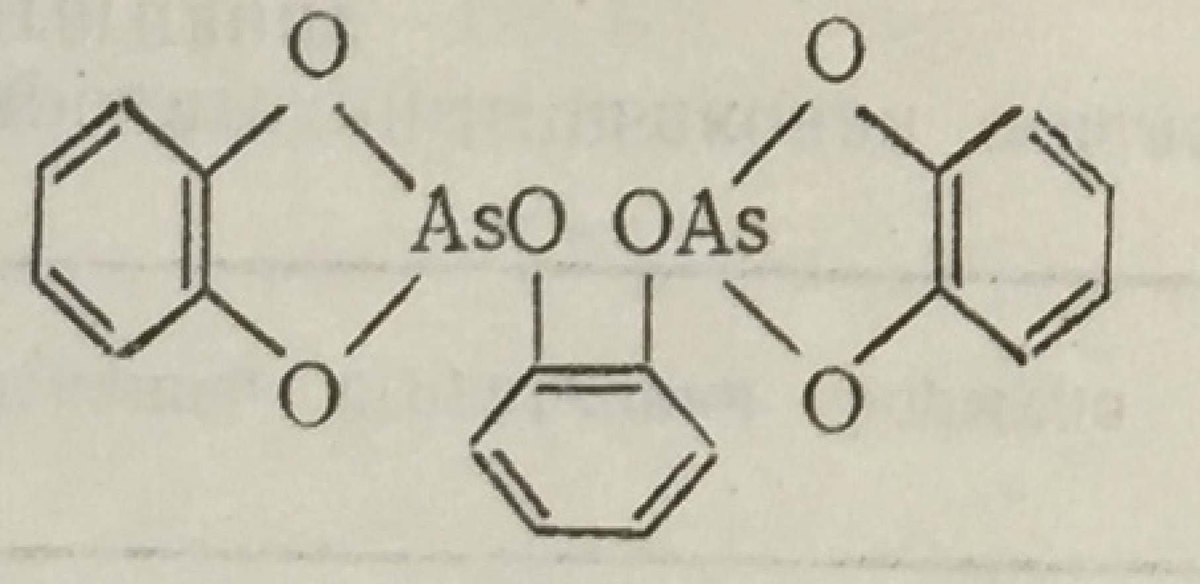
$C_{16}H_{33}O_5As$	2,2′-Диэтилдигексан-1,3-диоловый эфир мышьяковой кислоты 	—	—	—	2

$C_{16}H_{33}O_5As$	2,2′-Диэтилдигексан-1,3-диоловый эфир мышьяковой кислоты 	—	—	—	2
$C_{16}H_{35}OAs$	Октиловый эфир дибутиларсинистой кислоты $(C_4H_9)_2AsOC_8H_{17}$	Бис-(дибутиларсил)-оксид, октанол	Сульфат меди, кипячение 2 *ч*	72,3	34
$C_{16}H_{14}O_6NAs$	Пирокатехиновый эфир карбобензилоксиаминоацетомышьяковистой кислоты 	—	—	—	90
$C_{16}H_{18}ONAs$	10-Бутокси-5,10-дигидрофенарсазин 	10,10′-Бис-(5,10-дигидрофенарсазин)-оксид, бутанол	Нагревание	—	37
$C_{16}H_{32}O_2NAs$	Диэтиламид дициклогексилмышьяковистой кислоты 	Хлорангидрид дициклогексилмышьяковистой кислоты, диэтиламин	Диэтиловый эфир, —4 °C, нагревание 1 *ч*	34,2	108

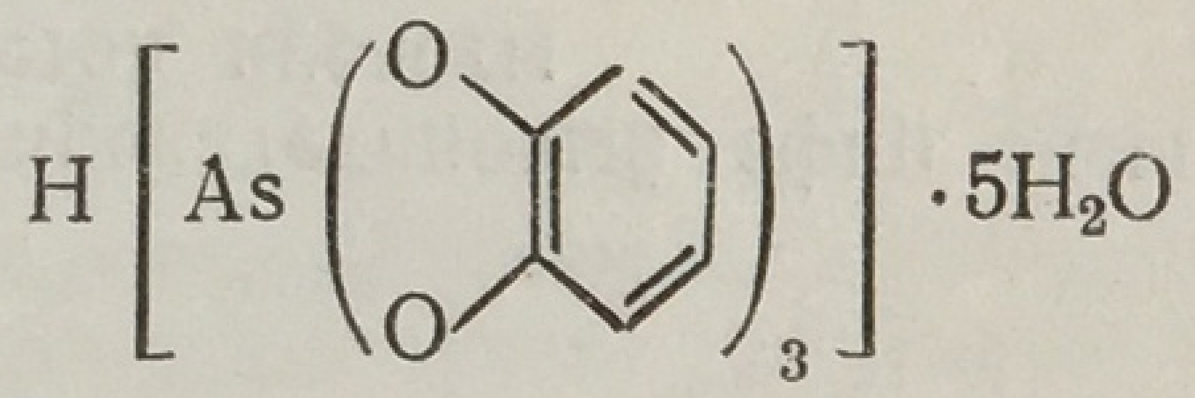
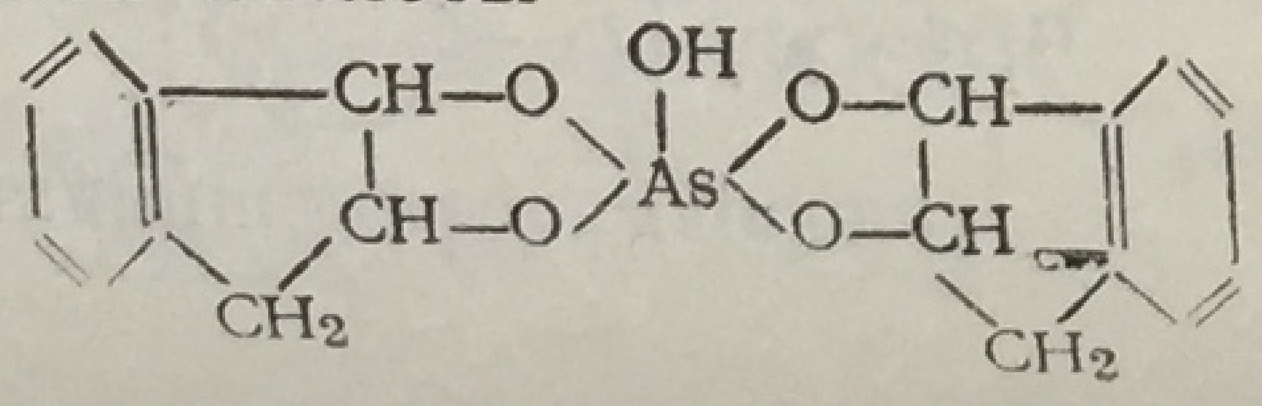
Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
C_{17}					
$C_{17}H_{19}O_4As_2$	(1-Оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан)-дифениларсин  $(C_6H_5)_2AsOCH_2C(CH_2{-}O)_3As$	1-Оксиметил-3,5,8-триокса-4-арсабицикло-[2,2,2]-октан, этиловый эфир дифениларсинистой кислоты	Нагревание	98,03	*107*
»	3,9-Дифенил-2,4,8,10-тетраокса-3,9-диарсаспиро-(5,5)-ундекан 	Фениларсиноксид, пентаэритрит	160—200 °С, вакуум, нагревание 4 *ч*	85,0	*107*
$C_{17}H_{21}OAs$	Изоамиловый эфир дифениларсинистой кислоты $(C_6H_5)_2AsOC_5H_{11}$-*изо*	Дифенилхлорарсин, изоамилат натрия	Бензол, кипячение 2 *ч*	50	*82*
$C_{17}H_{26}O_6As$	2,2′-Диметил-1,1′-диоксодибутан-1,2-диоловый эфир бензиларсиновой кислоты 	Бензиларсиновая кислота, 1-метил-1-оксимасляная кислота	Уксусный ангидрид, нагревание	—	*67*

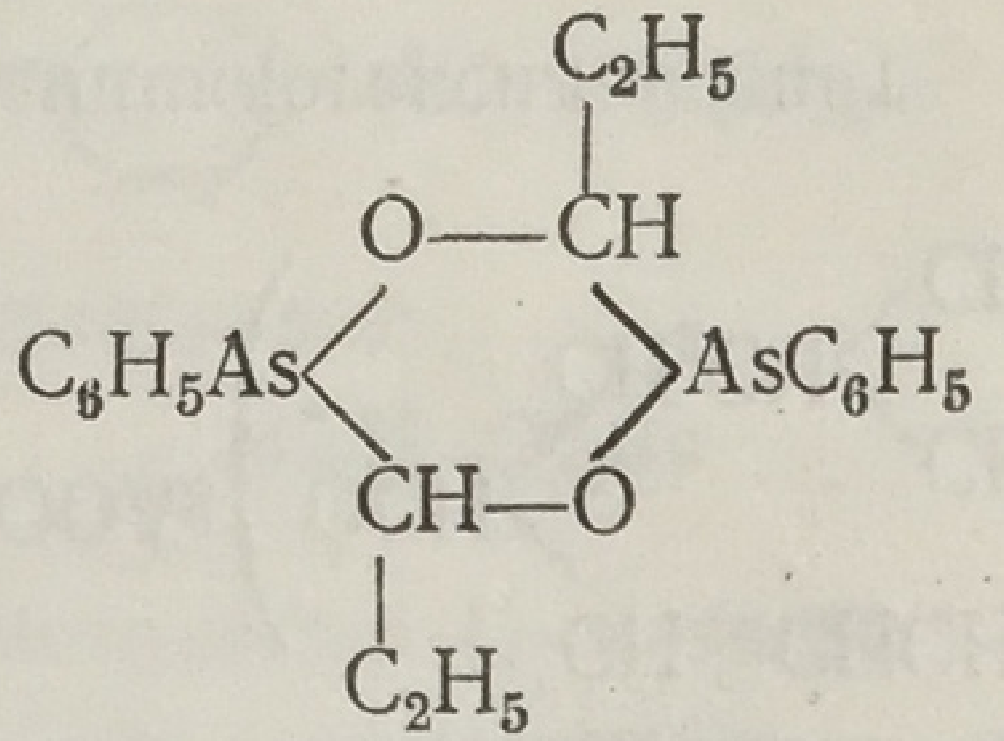
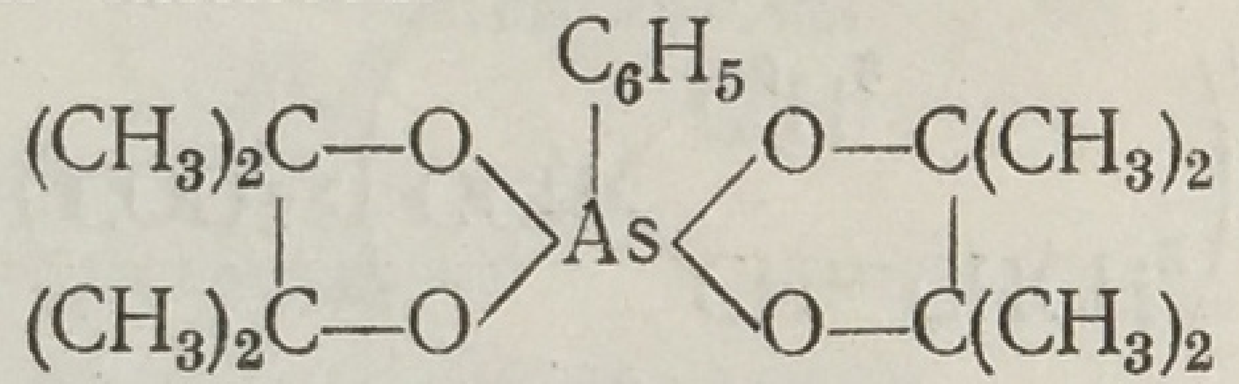
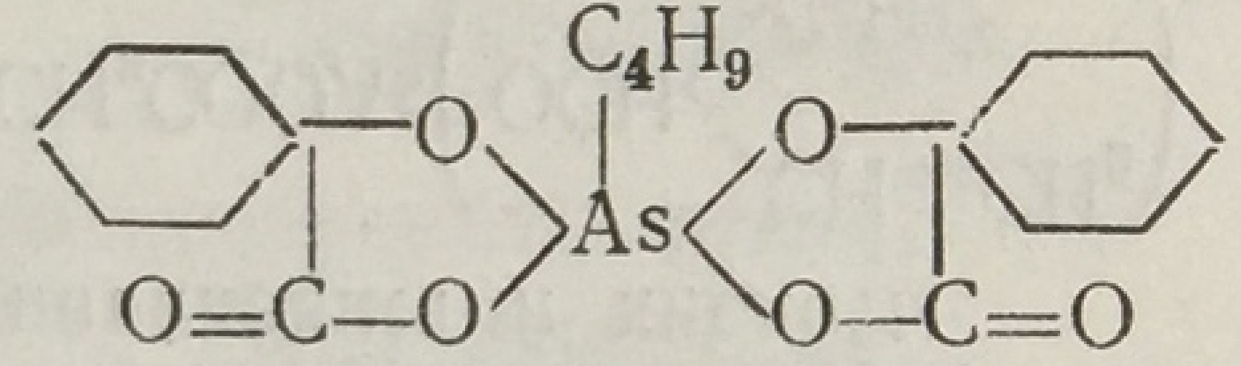
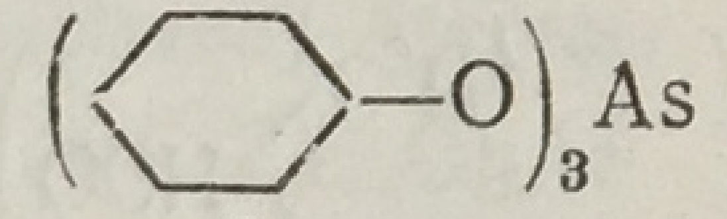
$C_{17}H_{33}O_3As$	Амилдициклогексиларсенит 	Хлорангидрид дициклогексилмышьяковистой кислоты, пентанол	То же, пиридин	29,1	*108*

$C_{17}H_{33}O_3As$	Амилдициклогексиларсенит 	Хлорангидрид дициклогексилмышьяковистой кислоты, пентанол	То же, пиридин	29,1	*108*
$C_{17}H_{14}ONAs$	10-Метокси-5,10-дигидро-3,4-бензфенарсазин 	10-Хлор-5,10-дигидро-3,4-бензфенарсазин, метилат натрия	Метанол-ксилол, кипячение 10 *мин*	89	*59*
$C_{17}H_{27}O_5N_2As$	2-(2′-Фенил-1′-карбэтоксиэтиламино)-2-оксоэтиламид диэтилмышьяковистой кислоты  $C_6H_5CH_2CH(COOC_2H_5)NHCOCH_2NHAs(OC_2H_5)_2$	Хлорангидрид диэтилмышьяковистой кислоты, 2-фенил-1-карбэтоксиэтиламид глицина	Триэтиламин, толуол	—	*91*
C_{18}					
$C_{18}H_{12}O_6As_2$	Трипирокатехиновый эфир мышьяковистой кислоты 	Треххлористый мышьяк, пирокатехин	Кипячение 30 *ч*	93	*105*

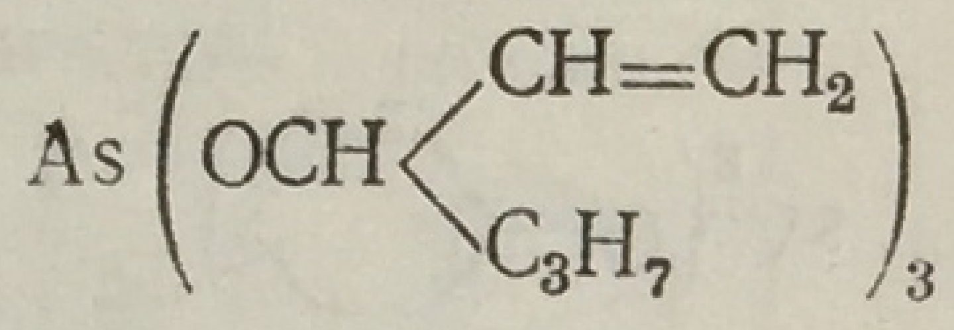
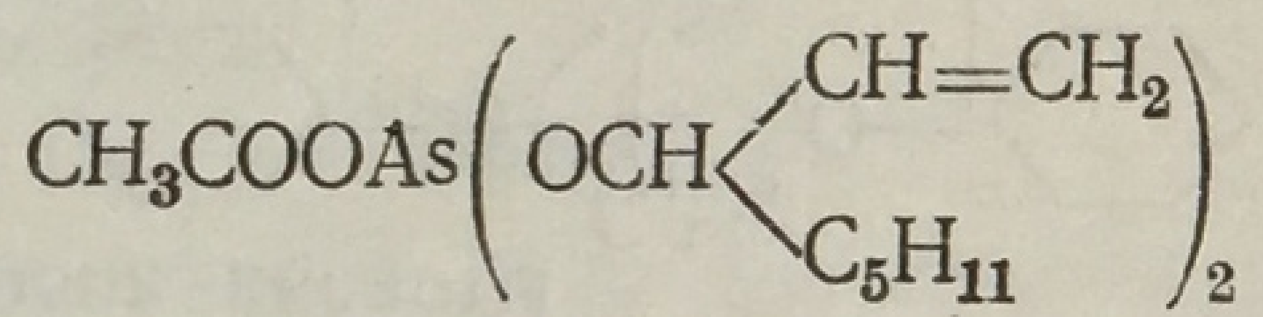
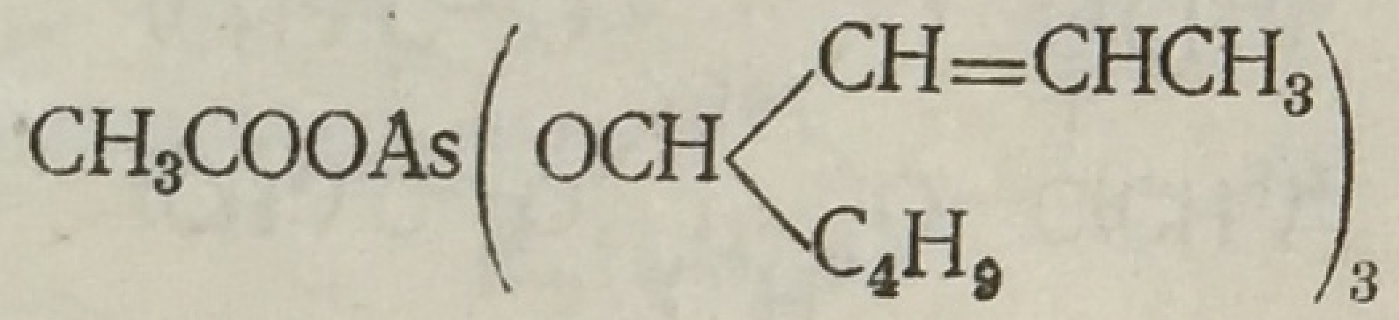
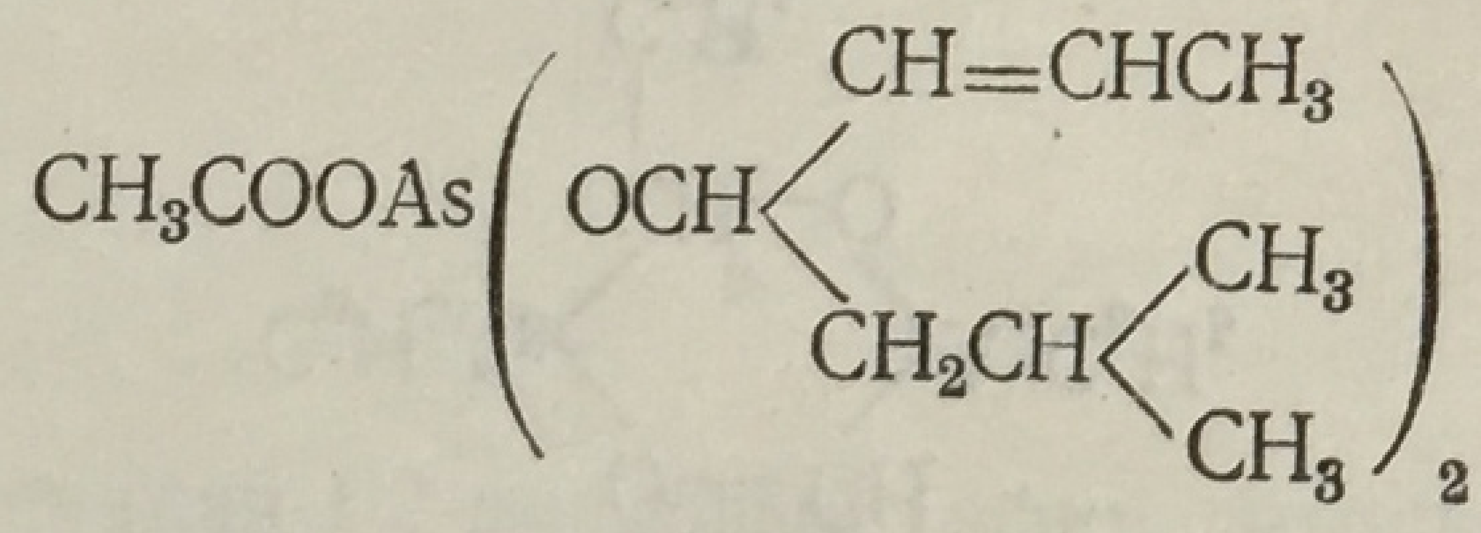
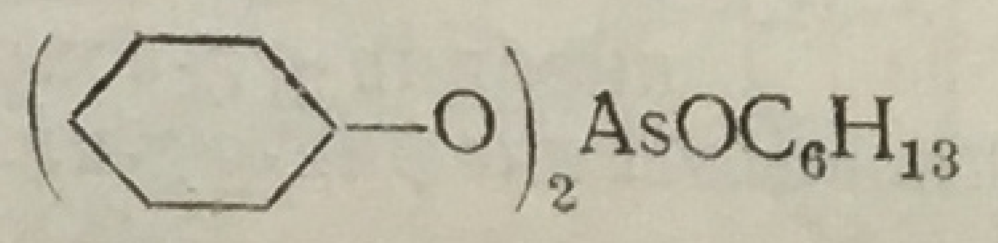
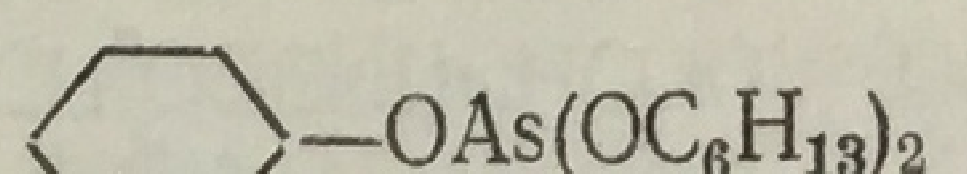
Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{18}H_{13}O_6As$	Трипирокатехинмышьяковая кислота, пентагидрат 	Мышьяковая кислота, пирокатехин	Вода, нагревание	—	*99, 100*
$C_{18}H_{15}OAs$	Фениловый эфир дифениларсинистой кислоты $(C_6H_5)_2AsOC_6H_5$	Дифенилхлорарсин, фенолят натрия	Ксилол	—	*15*
$C_{18}H_{15}O_2As$	Дифениловый эфир фениларсинистой кислоты $C_6H_5As(OC_6H_5)_2$	Фенилдихлорарсин, фенолят натрия	Диэтиловый эфир	—	*12*
»	То же	Фениларсиноксид, фенол	—	40—60	*31*
$C_{18}H_{15}O_3As$	Трифениларсенит $(C_6H_5O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, фенол	Нагревание	60	*28, 29*
»	То же	Треххлористый мышьяк, фенолят натрия	Диэтиловый эфир, нагревание	—	*13*
»	»	Треххлористый мышьяк, фенол	Кипячение 12 *ч*	74	*105*
»	»	То же	Аммиак, ксилол, кипячение 15 *мин*	90	*105*
$C_{18}H_{17}O_5As$	Диидан-1,2-диоловый эфир мышьяковой кислоты 	—	—	—	*73*

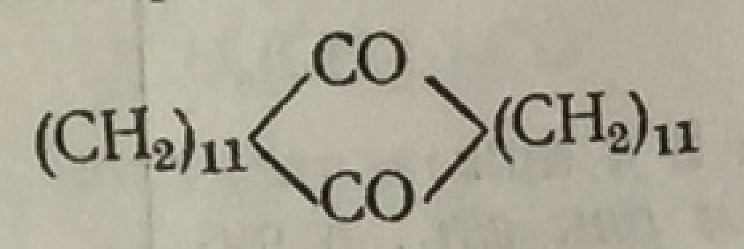
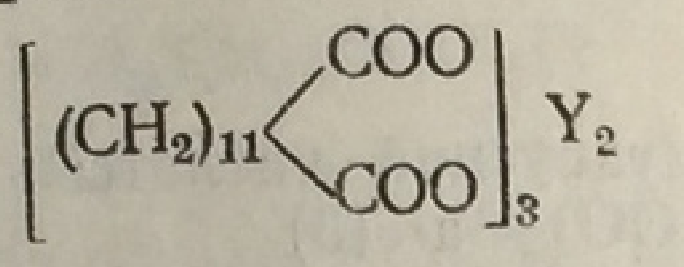
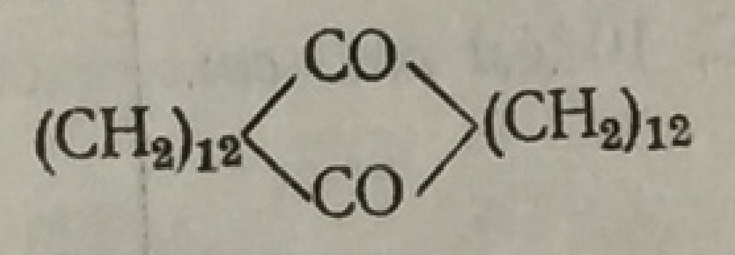
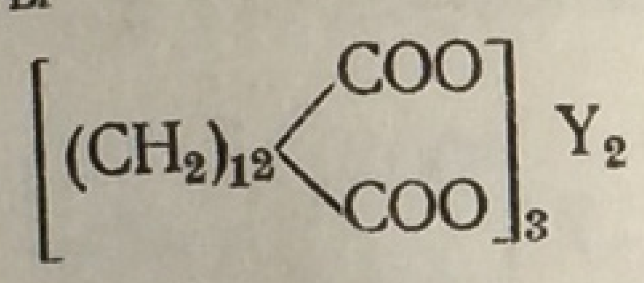
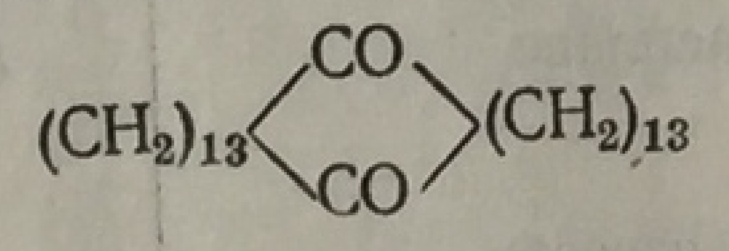
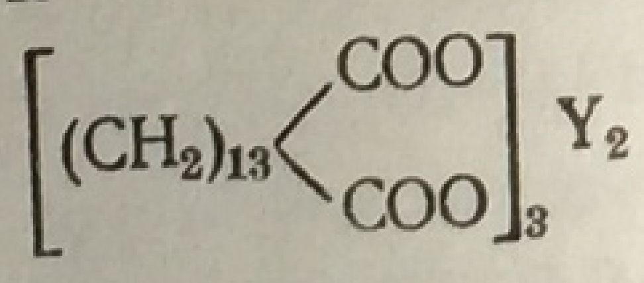
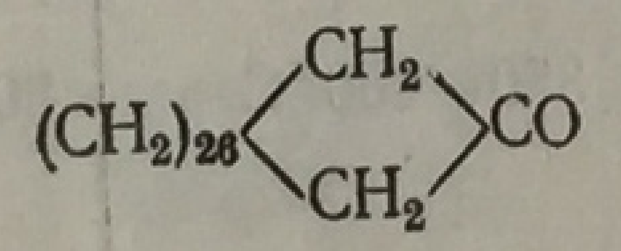
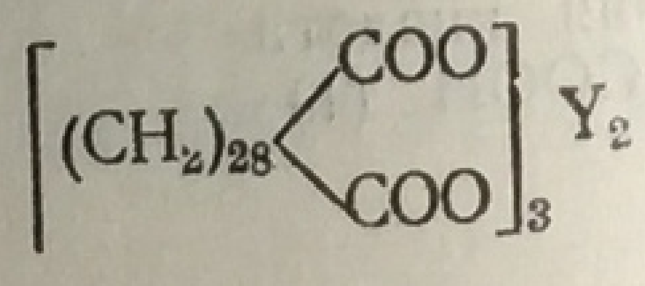
$C_{18}H_{22}O_2As_2$	3,6-Диэтил-2,5-дифенилтетрагидро-1,4-диокса-2,5-диарсин C_2H_5	Фениларсин, пропионовый альдегид	Хлористый водород	Колич.	*86*

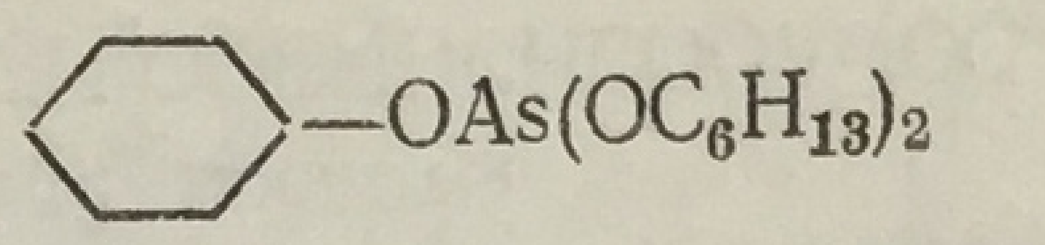
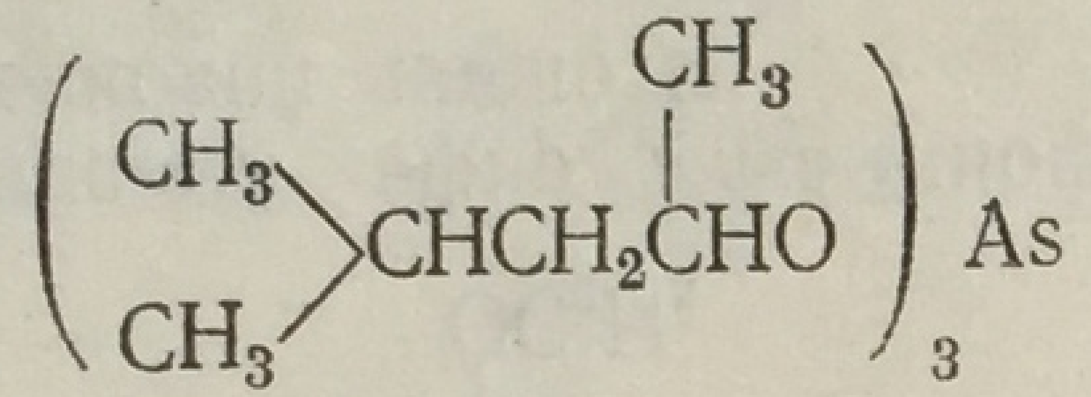
$C_{18}H_{22}O_2As_2$	3,6-Диэтил-2,5-дифенилтетрагидро-1,4-диокса-2,5-диарсин 	Фениларсин, пропионовый альдегид	Хлористый водород	Колич.	*86*
$C_{18}H_{29}O_4As$	Дипинаконовый эфир фениларсиновой кислоты 	Фениларсиновая кислота, пинакон	Уксусный ангидрид, нагревание	—	*67*
$C_{18}H_{29}O_6As$	α,α′-Диоксо-1,1′-диметилдициклогексан-α-1-диоловый эфир бутиларсиновой кислоты 	Бутиларсиновая кислота, циклогексанол-1-карбоновая кислота	Бензол, нагревание	—	*67*
$C_{18}H_{33}O_3As$	Трициклогексиларсенит 	Мышьяковистый ангидрид, циклогексанол	Сульфат меди, нагревание	—	*40*
»	То же	Треххлористый мышьяк, циклогексанол	150—160 °C, нагревание 3 *ч*	2,1	*108*
»	»	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, этанол	Пиридин, диэтиловый эфир, —5 °C, нагревание 1 *ч*	6,1	*108*
»	»	Хлорангидрид диэтилмышьяковистой кислоты, циклогексанол	То же	5,2	*108*

Продолжение

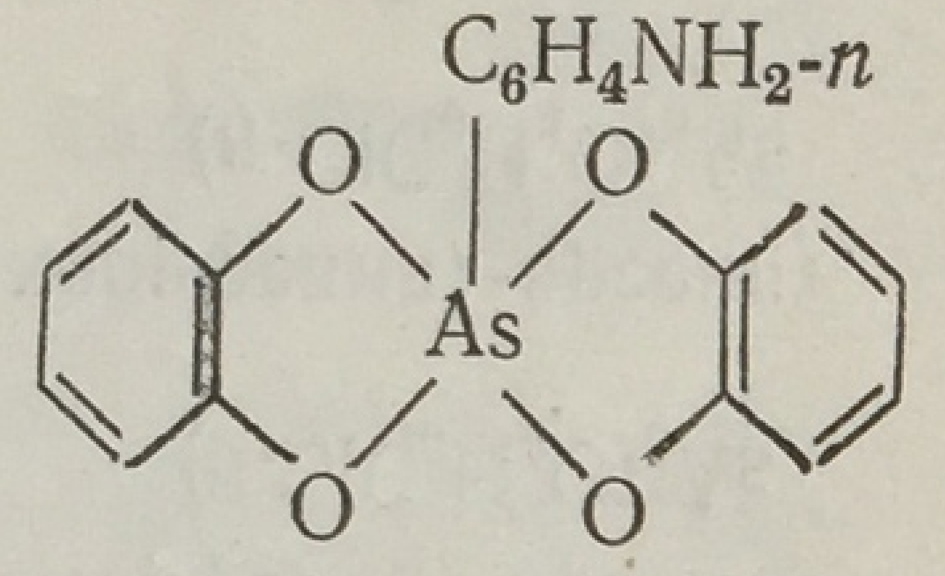
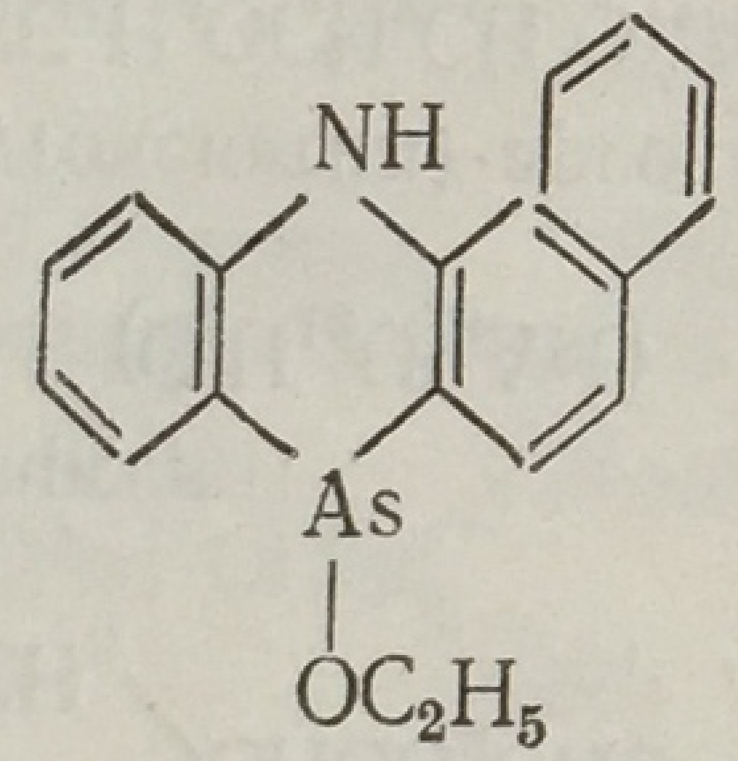
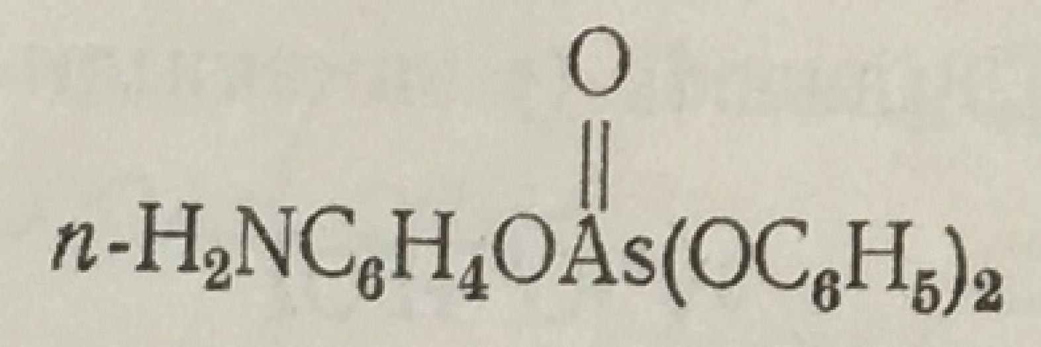
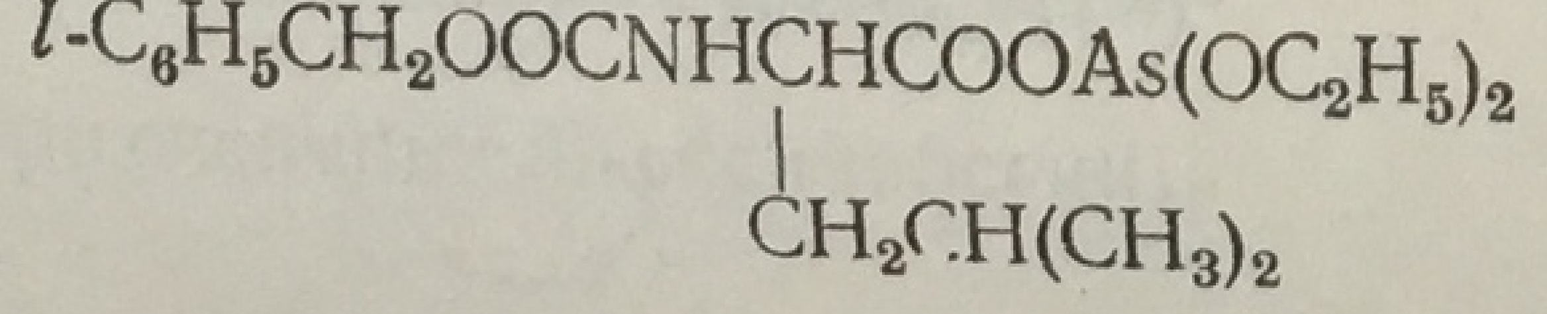
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{18}H_{33}O_3As$	Тригексен-1,3-иларсенит  $\mathrm{As}\left(\mathrm{OCH}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{CH{=}CH_2}\\ \diagdown \mathrm{C_3H_7}\end{array}\right)_3$	Треххлористый мышьяк, гексенол-1,3	Пиридин	—	*106*
$C_{18}H_{33}O_4As$	Диоктен-1,3-иловый эфир ацетомышьяковистой кислоты  $\mathrm{CH_3COOAs}\left(\mathrm{OCH}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{CH{=}CH_2}\\ \diagdown \mathrm{C_5H_{11}}\end{array}\right)_2$	Триоктен-1,3-иларсенит, уксусный ангидрид	Нагревание	—	*106*
»	Диоктен-2,4-иловый эфир ацетомышьяковистой кислоты  $\mathrm{CH_3COOAs}\left(\mathrm{OCH}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{CH{=}CHCH_3}\\ \diagdown \mathrm{C_4H_9}\end{array}\right)_3$	Триоктен-2,4-иларсенит, уксусный ангидрид	То же	—	*106*
»	6,6′-Диметилдигептен-2,4-иловый эфир ацетомышьяковистой кислоты  $\mathrm{CH_3COOAs}\left(\mathrm{OCH}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{CH{=}CHCH_3}\\ \diagdown \mathrm{CH_2CH}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{CH_3}\\ \diagdown \mathrm{CH_3}\end{array}\end{array}\right)_2$	Трис-(6-метилгептенил-2,4)-арсенит, уксусный ангидрид	»	—	*106*
$C_{18}H_{35}O_3As$	Гексилдициклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, гексанол	»	57,0	*108*
$C_{18}H_{37}O_3As$	Дигексилциклогексиларсенит 	То же	»	31,0	*108*

Продолжение

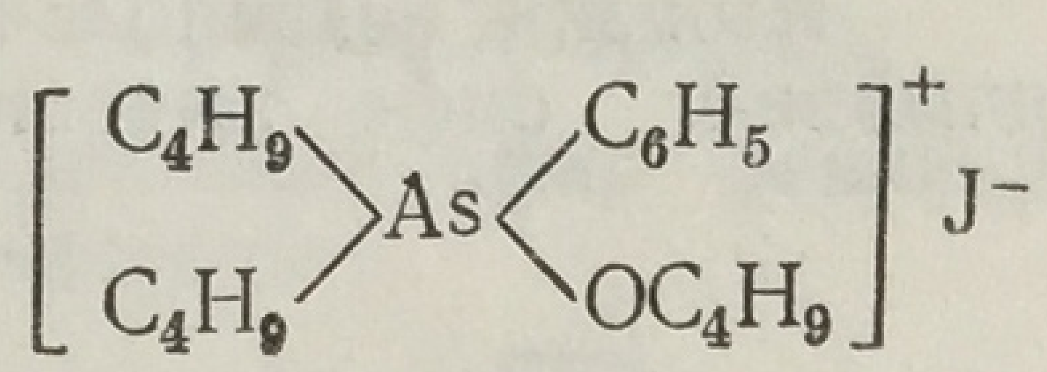
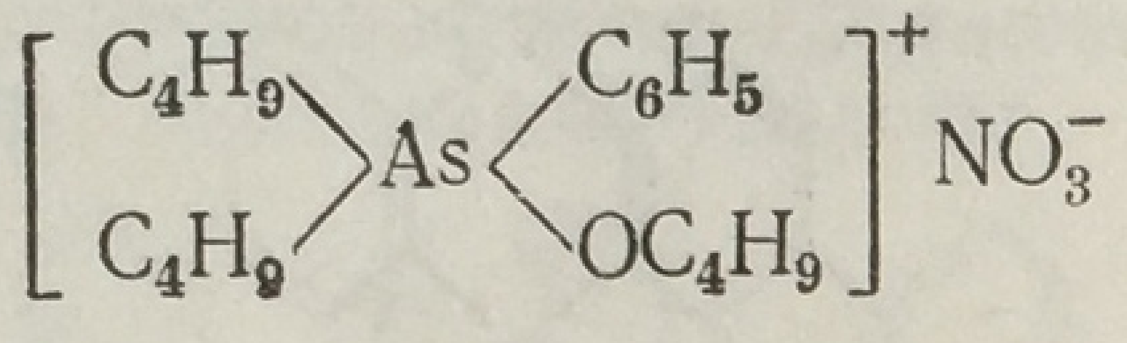
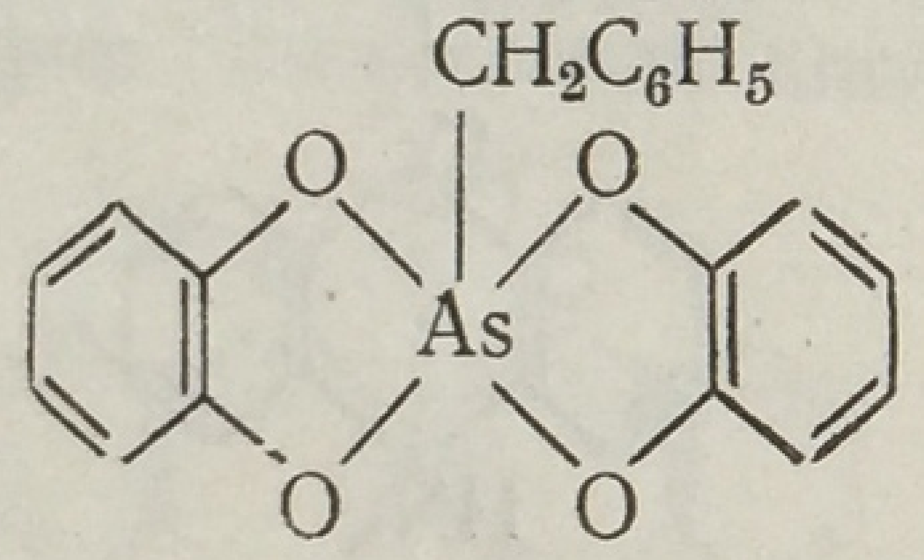
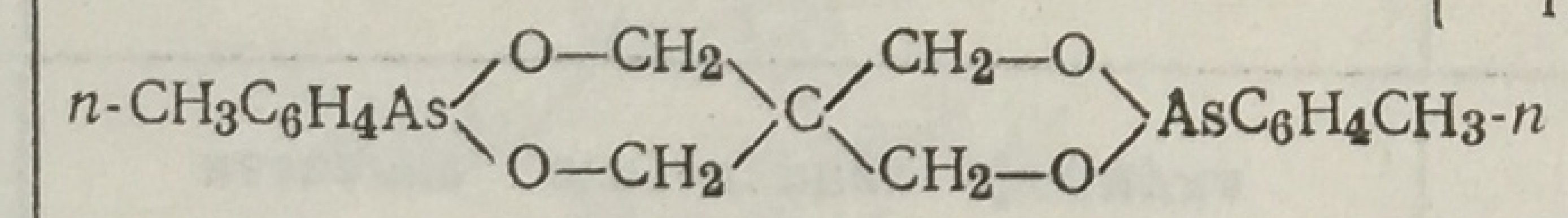
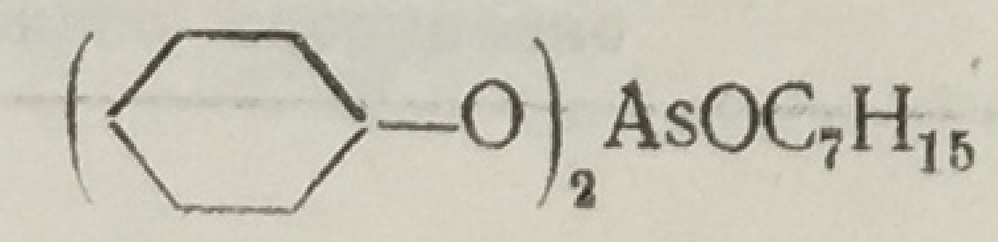
Полученное соединение		Исходные вещества, название	и структурная формула	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула	(в скобках молярные	соотношения)			
$C_{24}H_{44}O_2$	Циклотетракозан-1,13-дион 	Y-соль брассиловой кислоты 	—	300—500 °C, 10—18 *мм рт. ст.*	—	*230*
C_{25}						
$C_{25}H_{50}O$	Тридецилундецилкетон $CH_3(CH_2)_{12}CO(CH_2)_{10}CH_3$	Лауриновая кислота $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ (1)	Миристиновая кислота $CH_3(CH_2)_{12}COOH$ (1)	Fe, $t > 300$ °C	—	*294*
C_{26}						
$C_{26}H_{48}O_2$	Циклогексакозан-1,14-дион 	Y-соль додекан-1,12-дикарбоновой кислоты 	—	300—500 °C, 10—18 *мм рт. ст.*	—	*230*
C_{27}						
$C_{27}H_{54}O$	Дитридецилкетон, миристон $[CH_3(CH_2)_{12}]_2CO$	Миристиновая кислота $CH_3(CH_2)_{12}COOH$	—	В железном сосуде, 285 °C, нагревание 3 *ч*	100	*30*
»	То же	Ва-соль миристиновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{12}COO]_2Ba$	—	Натронная известь, 10—15 *мм рт. ст.*	—	*313*
C_{28}						
$C_{28}H_{52}O_2$	Циклооктакозан-1,15-дион 	Y-соль тридекан-1,13-дикарбоновой кислоты 	—	300—500 °C, 10—18 *мм рт. ст.*	—	*230*
C_{29}						
$C_{29}H_{56}O$	Циклононакозанон 	Y-соль октакозан-1,28-дикарбоновой кислоты 	—	300—470 °C, 15 *мм рт. ст.*	2—3	*209*

$C_{18}H_{37}O_3As$	Дигексилциклогексиларсенит 	То же	»	31,0	*108*
$C_{18}H_{39}O_3As$	Тригексиларсенит $(C_6H_{13}O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, гексанол	»	—	*69, 49*
»	Три-(2-метиламил-4)-арсенит  $\left({}^{CH_3}_{CH_3}\!\!>CHCH_2\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{C}HO\right)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, 2-метилпентанол-4	Сульфат меди, нагревание	—	*40*
$C_{18}H_{39}O_4As$	Тригексиларсенат $(C_6H_{13}O)_3AsO$	Арсенат серебра, иодистый гексил	Бензол, нагревание 3 *ч*	31,8	*94, 69*
$C_{18}H_{39}O_6As$	Трис-(2-бутоксиэтил)-арсенит $(C_4H_9OCH_2CH_2O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, 2-бутоксиэтанол	Сульфат меди, нагревание	—	*40*
$C_{18}H_{12}O_3Cl_3As$	Три-(*о*-хлорфенил)-арсенит $(o\text{-}ClC_6H_4O)_3As$	Треххлористый мышьяк, *о*-хлорфенол	Аммиак, бензол, кипячение 15 *мин*	—	*105*
»	Три-(*п*-хлорфенил)-арсенит $(n\text{-}ClC_6H_4O)_3As$	Треххлористый мышьяк, *п*-хлорфенол	То же	71	*105*
»	То же	То же	Кипячение 8 *ч*	66,5	*105*
$C_{18}H_{13}O_6N_2As$	4,4′-Динитродифениловый эфир фениларсинистой кислоты $C_6H_5As(OC_6H_4NO_2\text{-}n)_2$	—	—	—	*104*

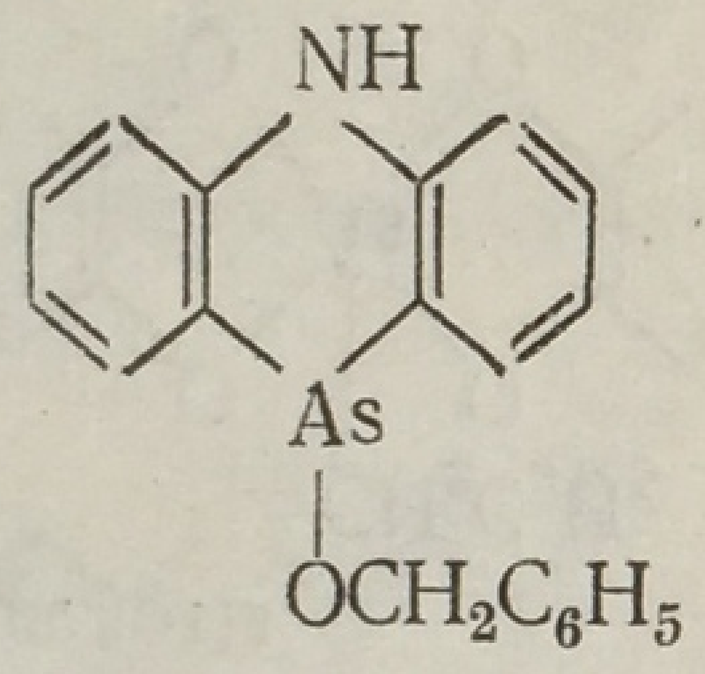
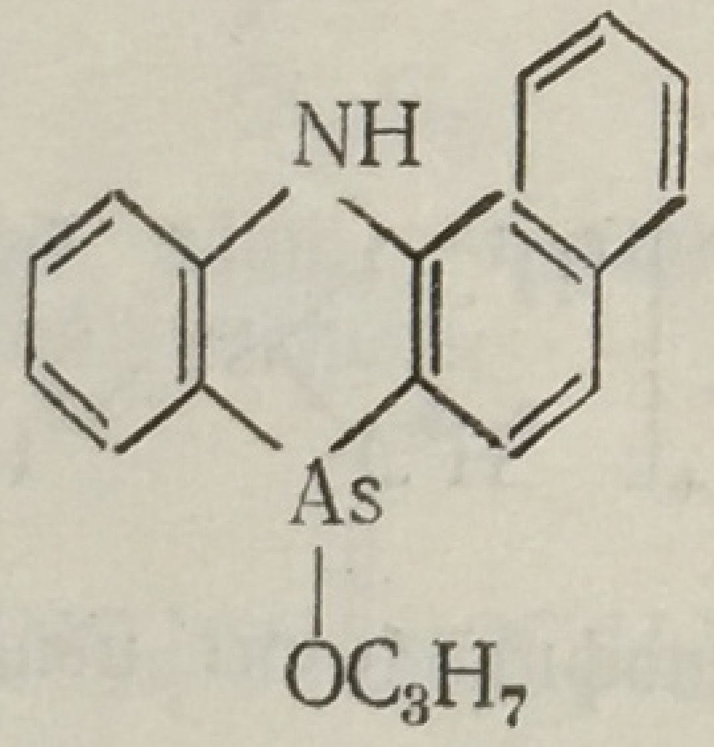
Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{18}H_{14}O_4NAs$	Дипирокатехиновый эфир *n*-аминофениларсиновой кислоты 	Арсаниловая кислота, пирокатехин	Уксусная кислота, нагревание	—	39
$C_{18}H_{16}ONAs$	10-Этокси-5,10-дигидро-3,4-бензфенарсазин 	10-Хлор-5,10-дигидро-3,4-бензфенарсазин, этилат натрия	Этанол-ксилол, кипячение	76	59
$C_{18}H_{16}O_4NAs$	Дифениловый эфир *n*-аминофенилмышьяковой кислоты  $n\text{-}H_2NC_6H_4O\overset{O}{\overset{\Vert}{As}}(OC_6H_5)_2$	—	—	—	104
$C_{18}H_{28}O_6NAs$	Диэтиловый эфир *l*-1-изобутил-N-карбобензилокси-1-аминоацетомышьяковистой кислоты  $l\text{-}C_6H_5CH_2OOCNH\underset{\underset{CH_2CH(CH_3)_2}{\vert}}{CH}COOAs(OC_2H_5)_2$	—	—	—	90

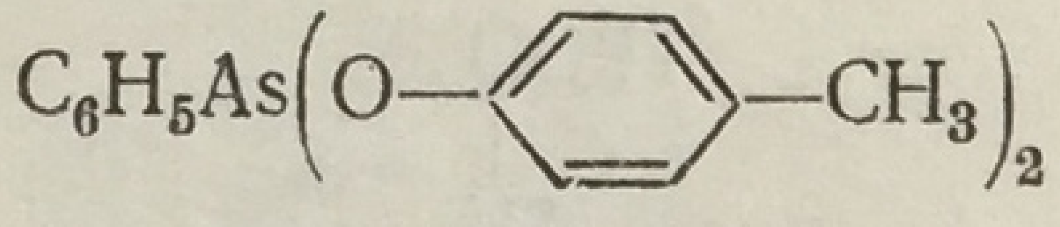
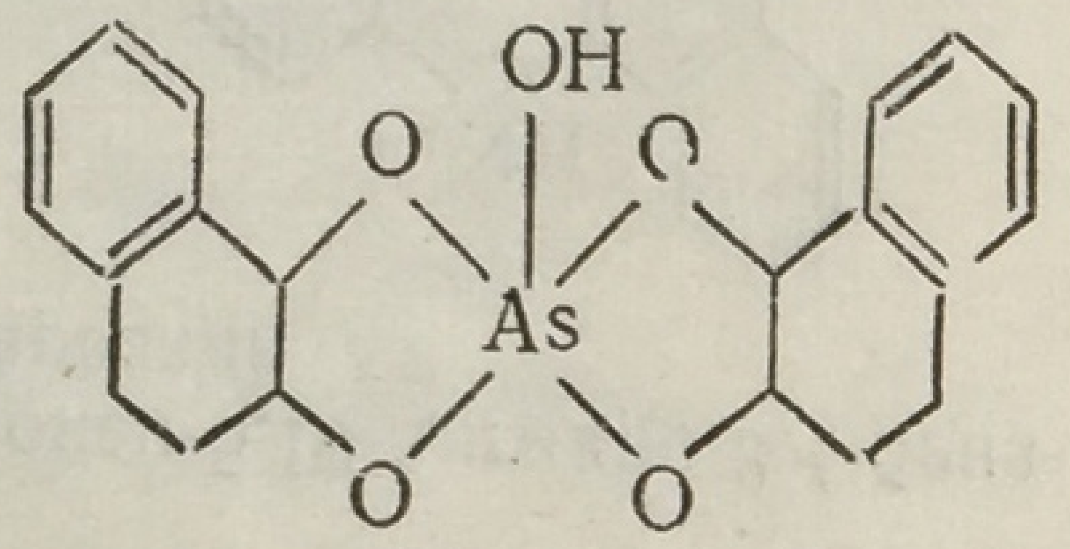
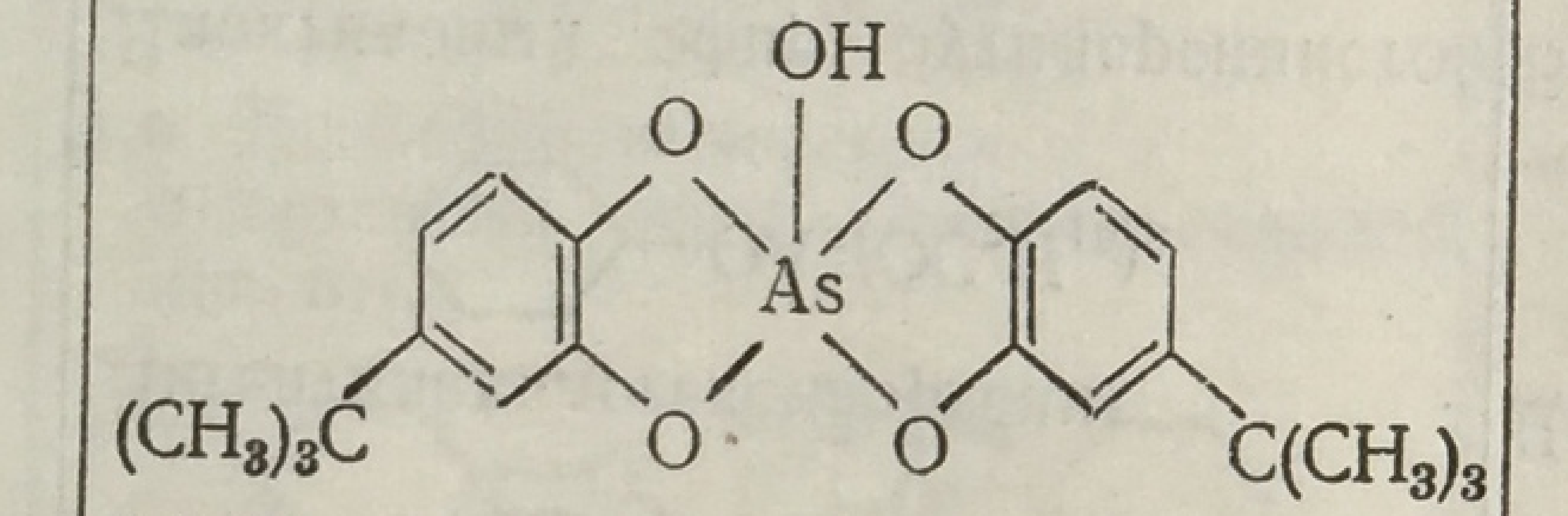
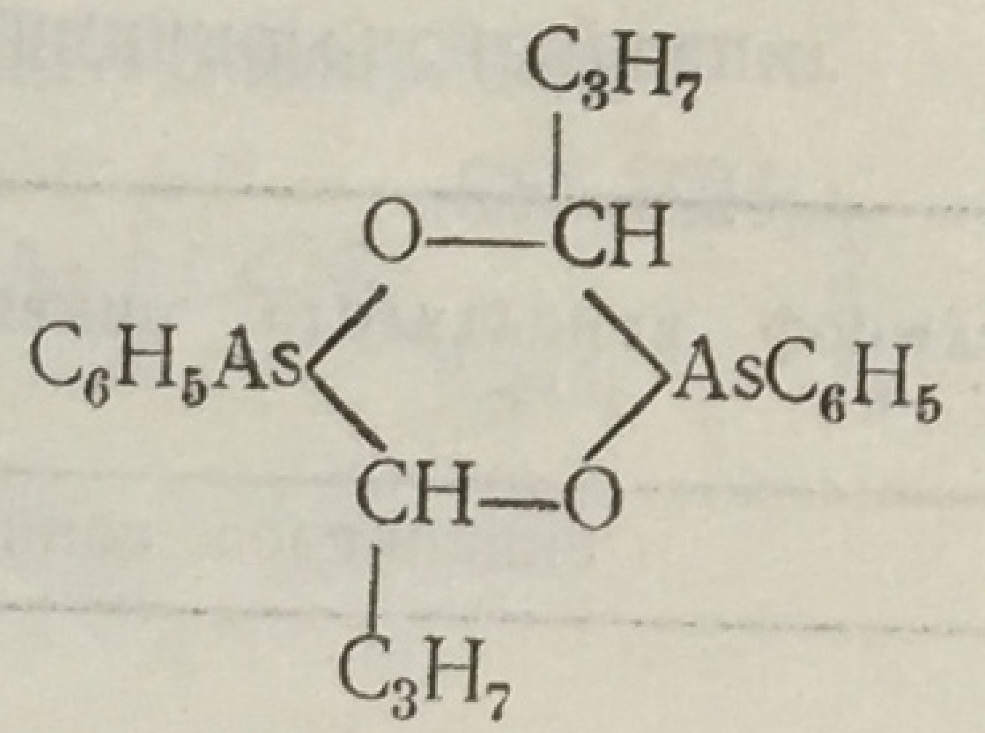
$C_{18}H_{32}OJAs$	Иодистый дибутилфенилбутоксиарсоний	Бутиловый эфир бутилфениларсинистой кис-	130—150 °С, нагревание 16 *ч*	—	35

$C_{18}H_{32}OJAs$	Иодистый дибутилфенилбутоксиарсоний 	Бутиловый эфир бутилфениларсинистой кислоты, иодистый бутил	130—150 °C, нагревание 16 ч	—	*35*
$C_{18}H_{32}O_4NAs$	Азотнокислый дибутилфенилбутоксиарсоний 	Иодистый дибутилфенилбутоксиарсоний, азотная кислота	Нагревание	—	*68*
C_{19}					
$C_{19}H_{15}O_4As$	Дипирокатехиновый эфир бензиларсиновой кислоты 	Бензиларсиновая кислота, пирокатехин	Уксусная кислота, нагревание	—	*39*
»	То же	То же	Уксусный ангидрид, нагревание	—	*67*
$C_{19}H_{22}O_4As_2$	3,9-Ди-*п*-толил-2,4,8,10-тетраокса-3,9-диарсаспиро-(5,5)-ундекан 	3-Этокси-1,2-пропиленгликолевый эфир *п*-толиларсинистой кислоты, пентаэритрит	160—200 °C, вакуум, нагревание 4 ч	62,7	*107*
$C_{19}H_{37}O_3As$	Гептилдициклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, гептанол	Пиридин, диэтиловый эфир, —5 °C, нагревание 1 ч	33,0	*108*

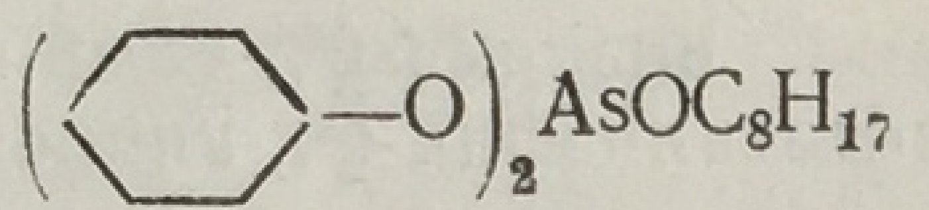
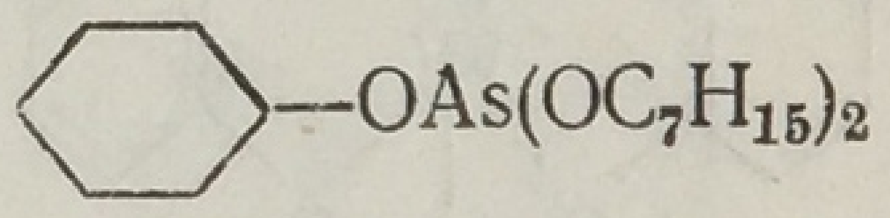
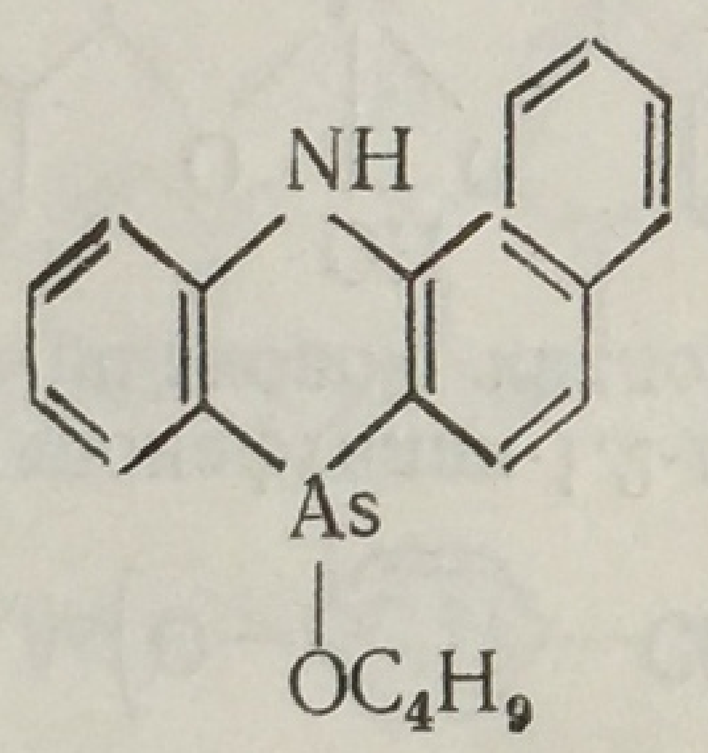
Продолжение

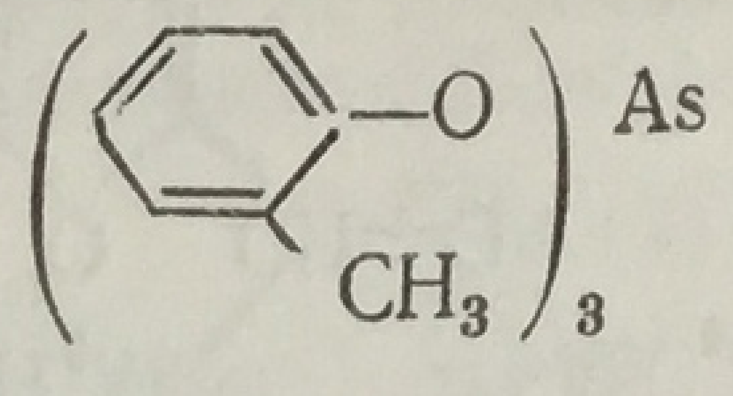
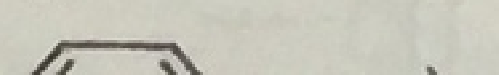
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{19}H_{15}O_2Cl_2As$	4,4′-Дихлордифениловый эфир бензиларсинистой кислоты $C_6H_5CH_2As(OC_6H_4Cl\text{-}п)_2$	—	—	—	*104*
$C_{19}H_{16}ONAs$	10-Бензилокси-5,10-дигидрофенарсазин 	10,10′-Бис-(5,10-дигидрофенарсазин)-оксид, бензиловый спирт	Нагревание	—	*37*
$C_{19}H_{18}ONAs$	10-Пропокси-5,10-дигидро-3,4-бензфенарсазин 	10-Хлор-5,10-дигидро-3,4-бензфенарсазин, пропилат натрия	—	74	*59*
C_{20}					
$C_{20}H_{17}O_4As$	Дифениловый эфир *п*-ацетилфениларсинистой кислоты *п*-$CH_3COC_6H_4OAs(OC_6H_5)_2$	—	—	—	*104*

$C_{20}H_{19}O_2As$	Дибензиловый эфир фениларсинистой кислоты $C_6H_5As(OCH_2C_6H_5)_2$	Фенилдихлорарсин, бензилат натрия	—	—	12

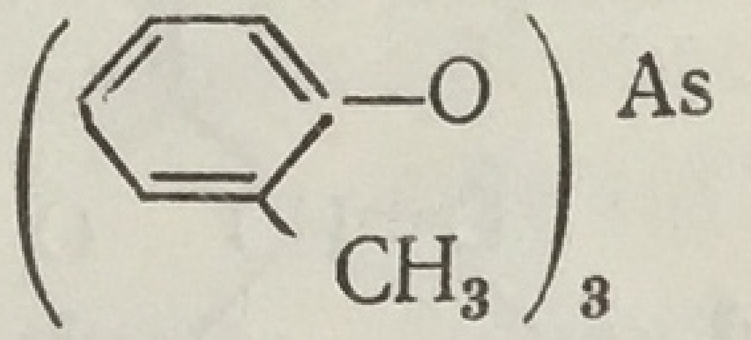
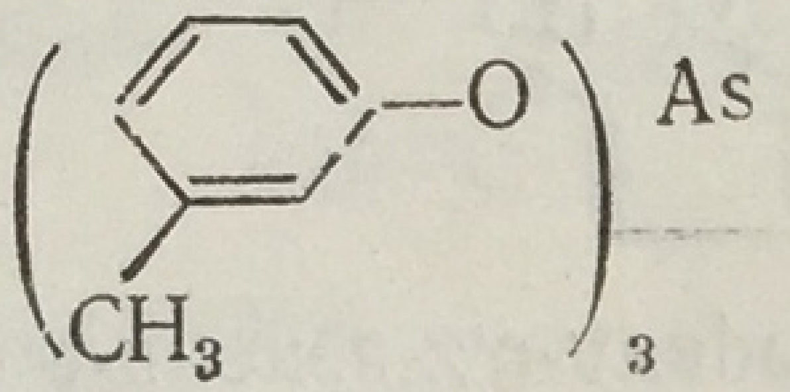
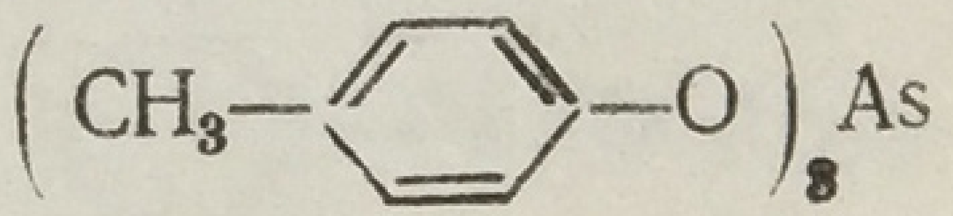
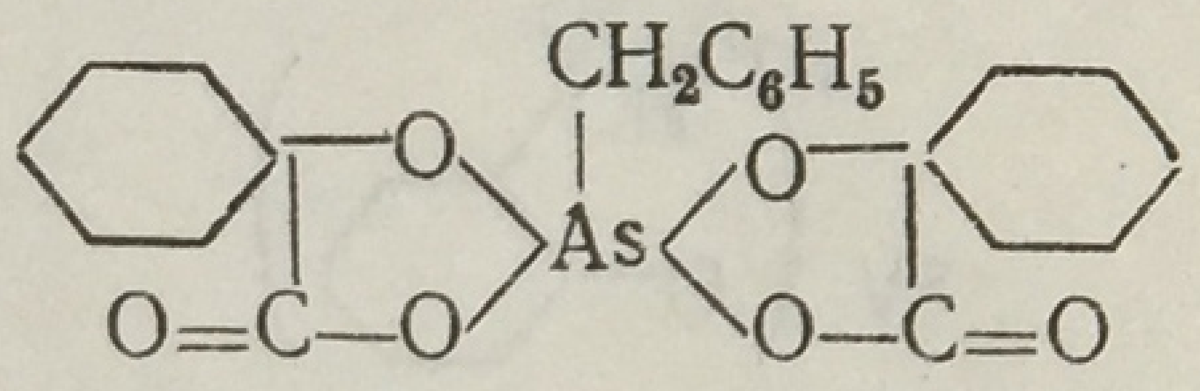
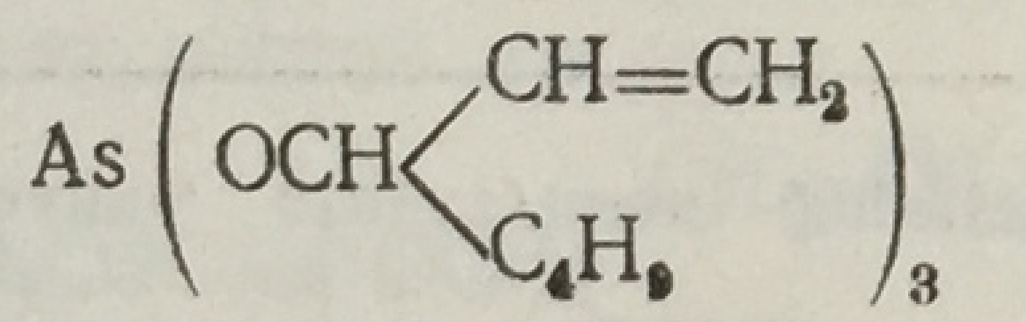
$C_{20}H_{19}O_2As$	Дибензиловый эфир фениларсинистой кислоты $C_6H_5As(OCH_2C_6H_5)_2$	Фенилдихлорарсин, бензилат натрия	—	—	12
»	Ди-*п*-толиловый эфир фениларсинистой кислоты 	Фенилдихлорарсин, *п*-крезилат натрия	Ксилол	—	12
$C_{20}H_{21}O_5As$	Дитетрагидронафталин-1,2-диоловый эфир мышьяковой кислоты 	—	—	—	73
$C_{20}H_{25}O_5As$	Ди-4,4′-*трет*-бутилдипирокатехиновый эфир мышьяковой кислоты 	—	—	—	2
$C_{20}H_{26}O_2As_2$	3,6-Дипропил-2,5-дифенилтетрагидро-1,4-диокса-2,5-диарсин 	Фениларсин, масляный альдегид	Хлористый водород	Колич.	86

Продолжение

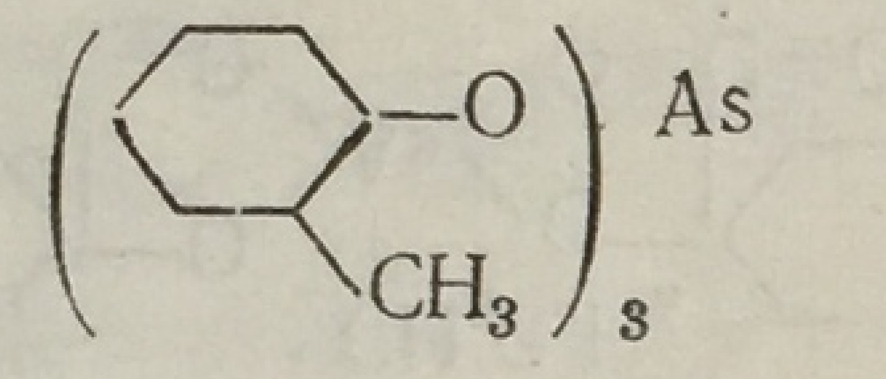
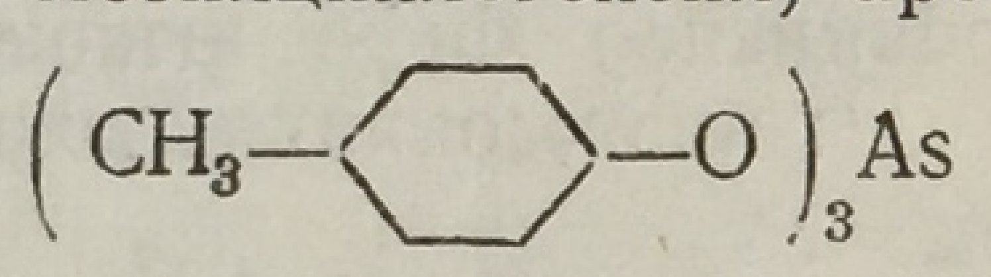
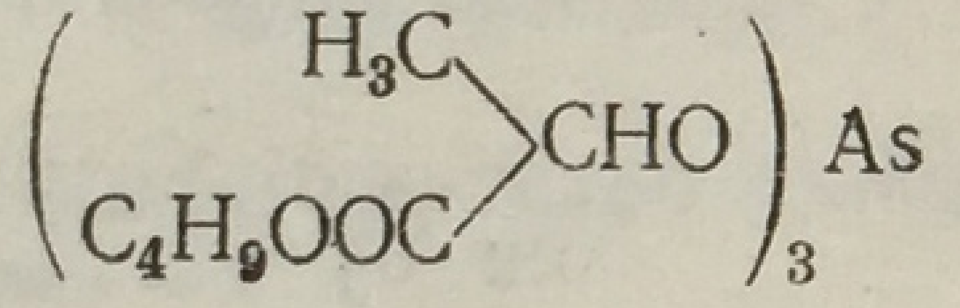
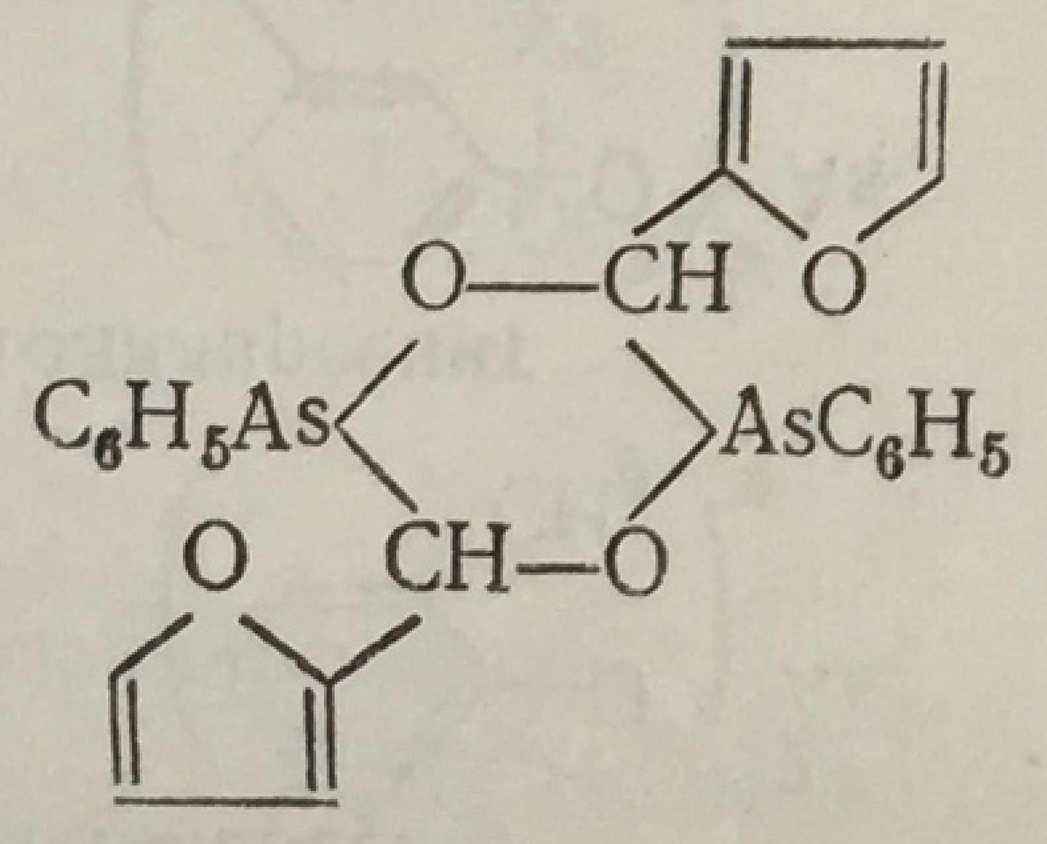
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{20}H_{39}O_3As$	Октилдициклогексиларсенит  $\left(C_6H_{11}-O\right)_2AsOC_8H_{17}$	Хлорангидрид дициклогексилмышьяковистой кислоты, октанол	Пиридин, диэтиловый эфир, —5 °С, нагревание 1 *ч*	22,3	*108*
$C_{20}H_{41}O_3As$	Дигептилциклогексиларсенит  $C_6H_{11}-OAs(OC_7H_{15})_2$	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, гептанол	То же	35,2	*108*
$C_{20}H_{43}O_2As$	Диоктиловый эфир бутиларсинистой кислоты $C_4H_9As(OC_8H_{17})_2$	Бутиларсиноксид, октанол	Сульфат меди, кипячение 2 *ч*	86,2	*33*
$C_{20}H_{20}ONAs$	10-Бутокси-5,10-дигидро-3,4-бензфенарсазин 	10-Хлор-5,10-дигидро-3,4-бензфенарсазин, бутилат натрия	Ксилол	67	*59*
C_{21}					
$C_{21}H_{21}O_3As$	Трибензиларсенит $(C_6H_5CH_2O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, бензиловый спирт	Сульфат меди, нагревание	—	*40*

»	*Три-о-толиларсенит* 	Мышьяковистый ангидрид, *о*-крезол	Нагревание	—	29, 38
»	Три-*м*-толиларсенит 	Мышьяковистый ангидрид, *м*-крезол	То же	—	29, 38

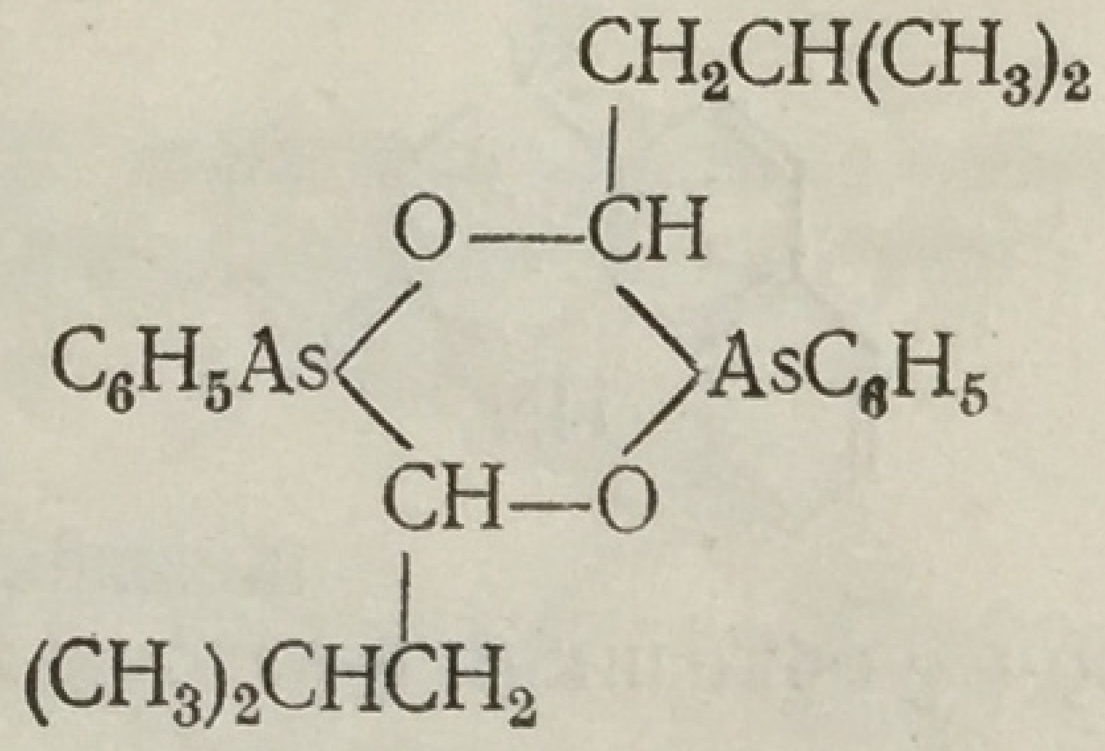
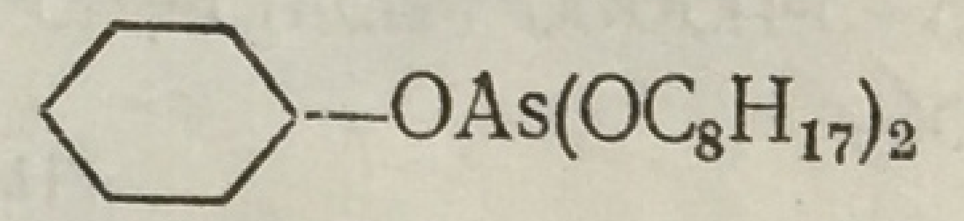
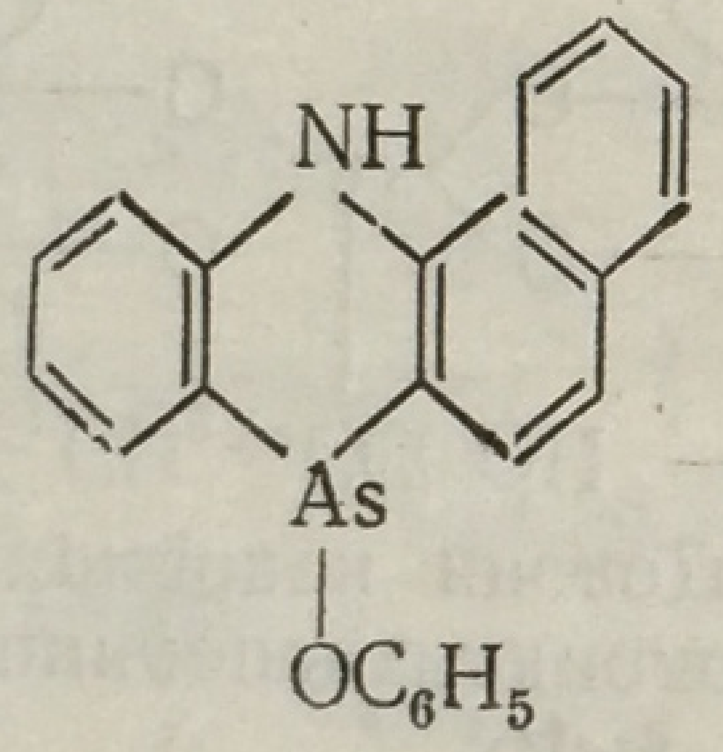
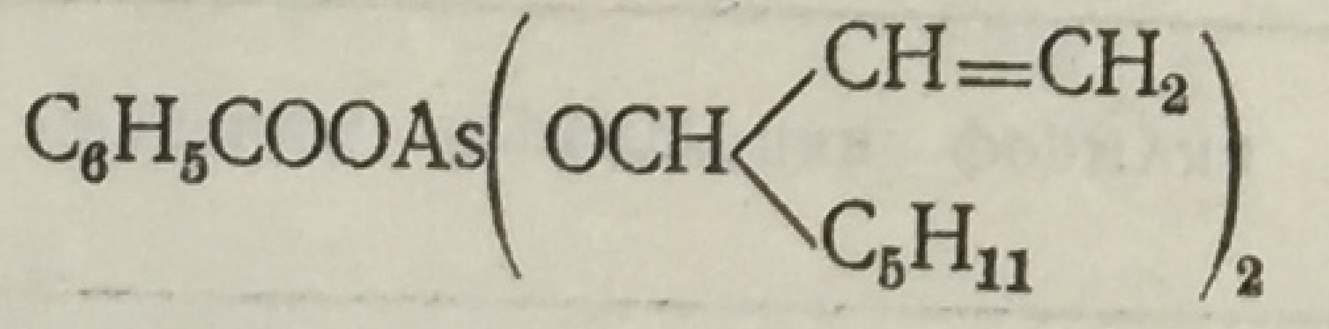
8*

»	Три-*о*-толиларсенит 	Мышьяковистый ангидрид, *о*-крезол	Нагревание	—	*29, 38*
»	Три-*м*-толиларсенит 	Мышьяковистый ангидрид, *м*-крезол	То же	—	*29, 38*
»	Три-*п*-толиларсенит 	Мышьяковистый ангидрид, *п*-крезол	»	—	*29, 38*
»	То же	Треххлористый мышьяк, *п*-крезилат натрия	Ксилол, нагревание	—	*13*
$C_{21}H_{21}O_4As$	Трибензиларсенат $(C_6H_5CH_2O)_3AsO$	Триэтиларсенат, бензиловый спирт	Кипячение	~100	*109*
$C_{21}H_{27}O_6As$	α,α'-Диоксодициклогексан-1, α-диоловый эфир бензиларсиновой кислоты 	Бензиларсиновая кислота, циклогексанол-1-карбоновая кислота	Уксусный ангидрид, нагревание	—	*67*
$C_{21}H_{39}O_3As$	Тригептен-1,3-иларсенит  $As\left(OCH\begin{matrix}CH{=}CH_2\\C_4H_9\end{matrix}\right)_3$	Треххлористый мышьяк, гептенол-1,3	Пиридин	—	*106*

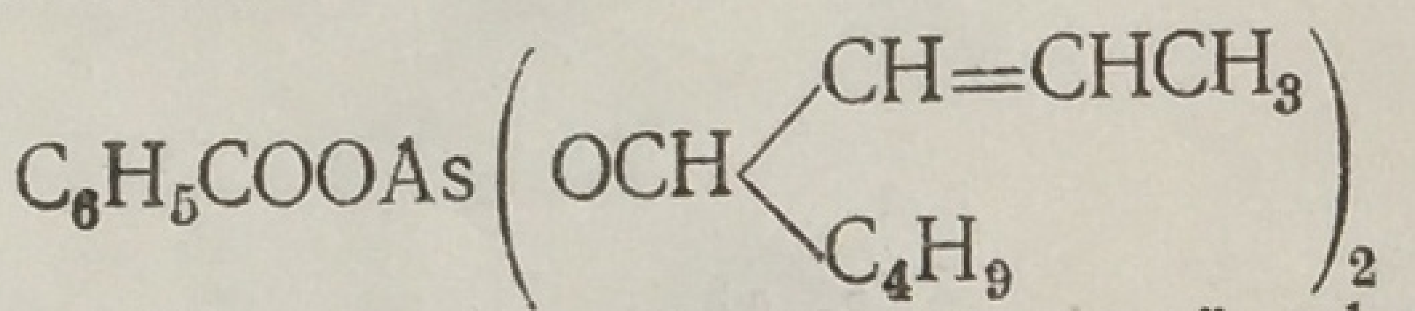
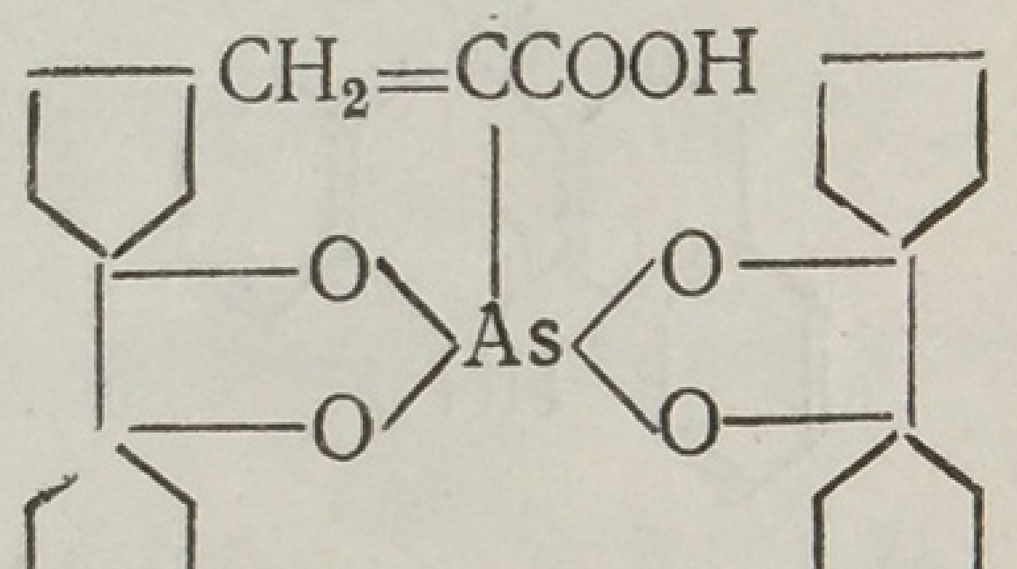
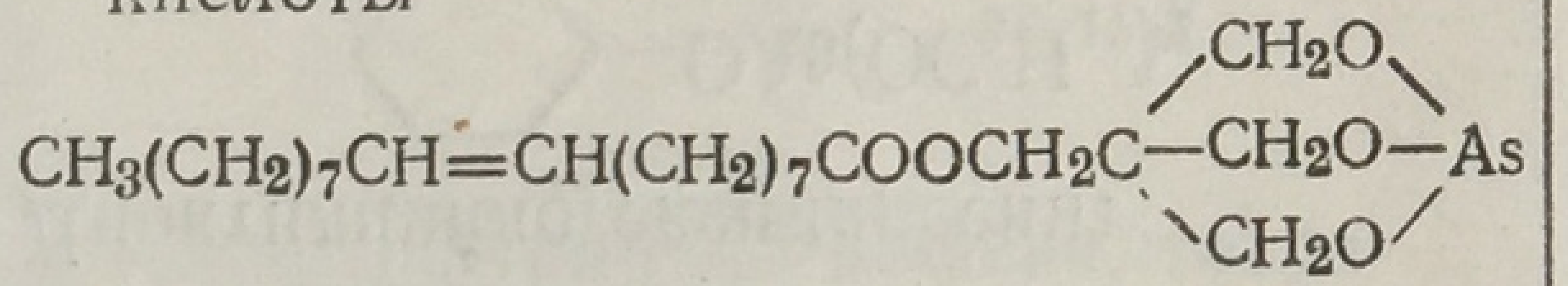
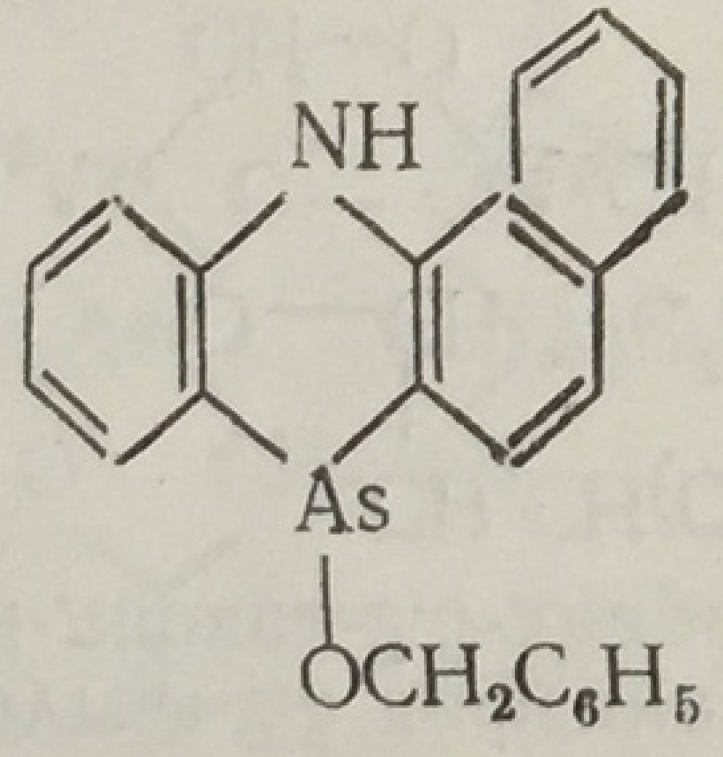
Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{21}H_{39}O_3As$	Трис-(2-метилциклогексил)-арсенит 	Мышьяковистый ангидрид, 2-метилциклогексанол	—	—	38
»	Трис-(4-метилциклогексил)-арсенит 	Мышьяковистый ангидрид, 4-метилциклогексанол	Сульфат меди, нагревание	—	40
$C_{21}H_{39}O_9As$	Трис-(1-карбобутоксиэтил)-арсенит  $\left(\begin{matrix}H_3C\\C_4H_9OOC\end{matrix}\!>\!CHO\right)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, бутиллактат	—	—	38
C_{22}					
$C_{22}H_{18}O_4As_2$	3,6-Дифурфурил-2,5-дифенилтетрагидро-1,4-диокса-2,5-диарсин 	Фениларсин, фурфурол	Хлористый водород	Колич.	86

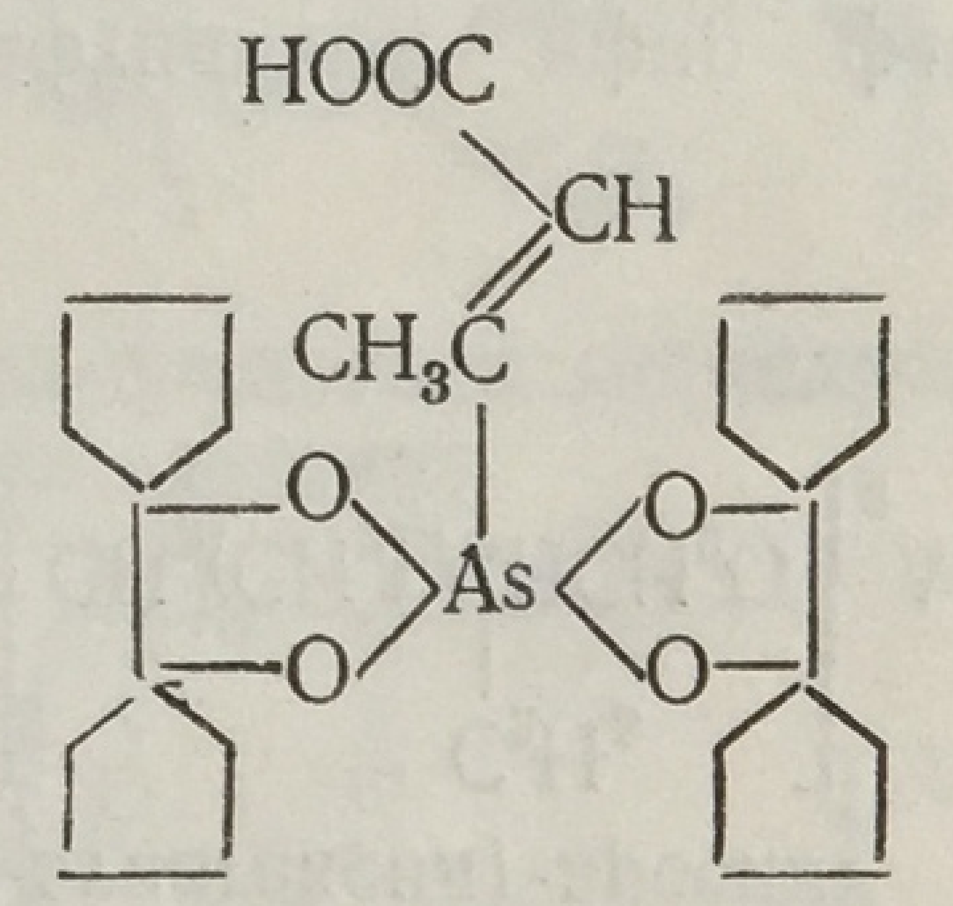
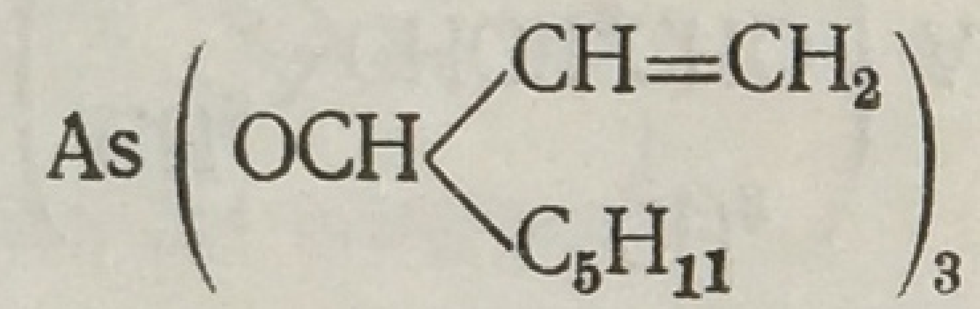
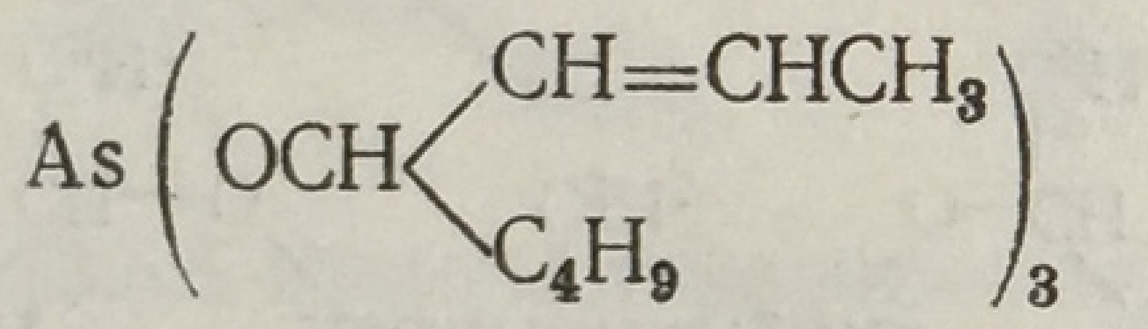
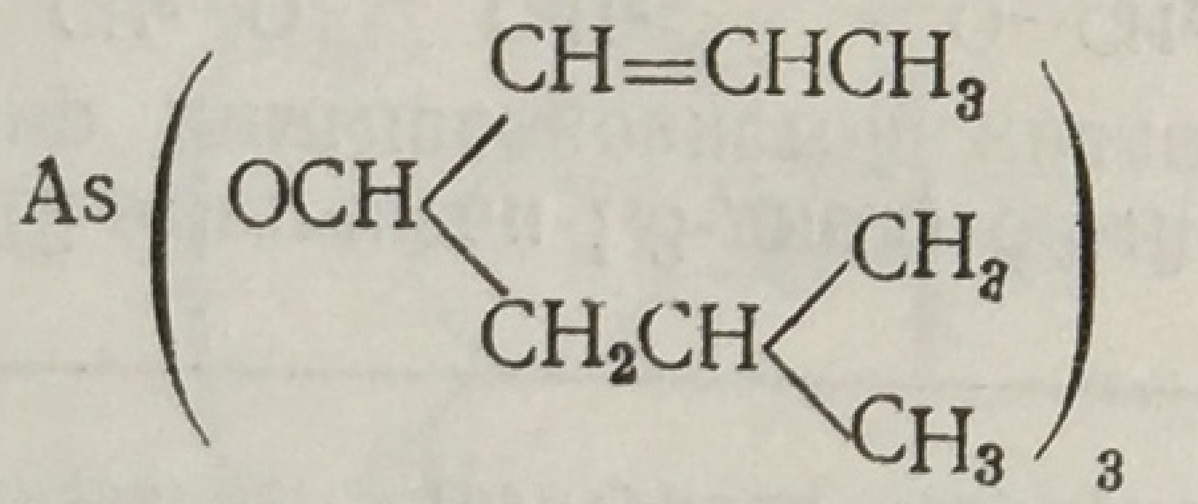
$C_{22}H_{30}O_2As_2$	3,6-Диизобутил-2,5-дифенилтетрагидро-1,4-диокса-2,5-диарсин	Фениларсин, β-метилмасляный альдегид	То же	44,4	86

$C_{22}H_{30}O_2As_2$	3,6-Диизобутил-2,5-дифенилтетрагидро-1,4-диокса-2,5-диарсин 	Фениларсин, β-метилмасляный альдегид	То же	44,4	*86*
$C_{22}H_{45}O_3As$	Диоктилциклогексиларсенит 	Дихлорангидрид циклогексилмышьяковистой кислоты, октанол	Пиридин, диэтиловый эфир, —5 °C, нагревание 1 *ч*	20,0	*108*
$C_{22}H_{16}ONAs$	10-Фенокси-5,10-дигидро-3,4-бензфенарсазин 	10-Хлор-5,10-дигидро-3,4-бензфенарсазин, фенолят натрия	Диэтиловый эфир, ксилол	61	*59*
C_{23}					
$C_{23}H_{35}O_4As$	Диоктен-1,3-иловый эфир бензойномышьяковистой кислоты  $C_6H_5COOAs\left(OCH\begin{matrix}CH{=}CH_2\\C_5H_{11}\end{matrix}\right)_2$	Триоктен-1,3-иларсенит, бензойный ангидрид	Нагревание	—	*106*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{23}H_{35}O_4As$	Диоктен-2,4-иловый эфир бензоиномышьяковистой кислоты  $C_6H_5COOAs\left(OCH\begin{smallmatrix}CH{=}CHCH_3\\C_4H_9\end{smallmatrix}\right)_2$	Триоктен-2,4-иларсенит, бензойный ангидрид	То же	—	*106*
$C_{23}H_{35}O_6As$	Бис-1,1′-дициклопентилдиоловый эфир α-арсонакриловой кислоты 	α-Арсонакриловая кислота, 1,1′-дициклопентилдиол	Этанол	—	*98*
$C_{23}H_{41}O_5As$	Олеат пентаэритритмышьяковистой кислоты  $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_2C\begin{smallmatrix}CH_2O\\CH_2O\\CH_2O\end{smallmatrix}As$	—	—	—	*46*, *2*
$C_{23}H_{18}ONAs$	10-Бензилокси-5,10-дигидро-3,4-бензфенарсазин 	10-Хлор-5,10-дигидро-3,4-бензфенарсазин, бензилат натрия	Ксилол—диэтиловый эфир	67	*59*

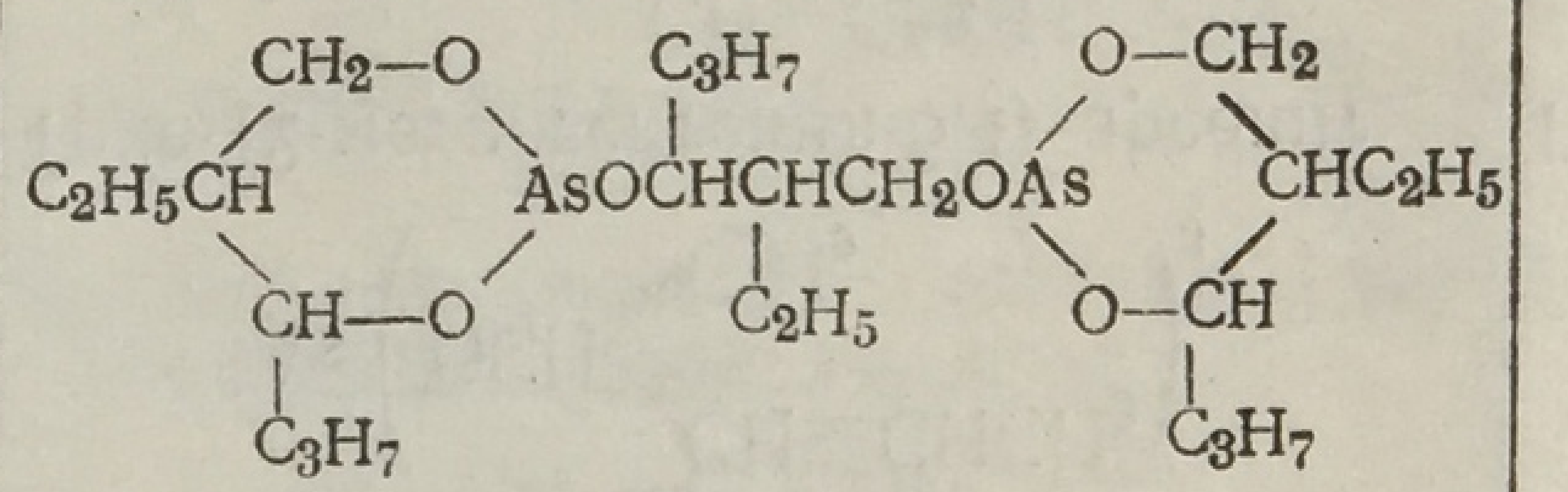
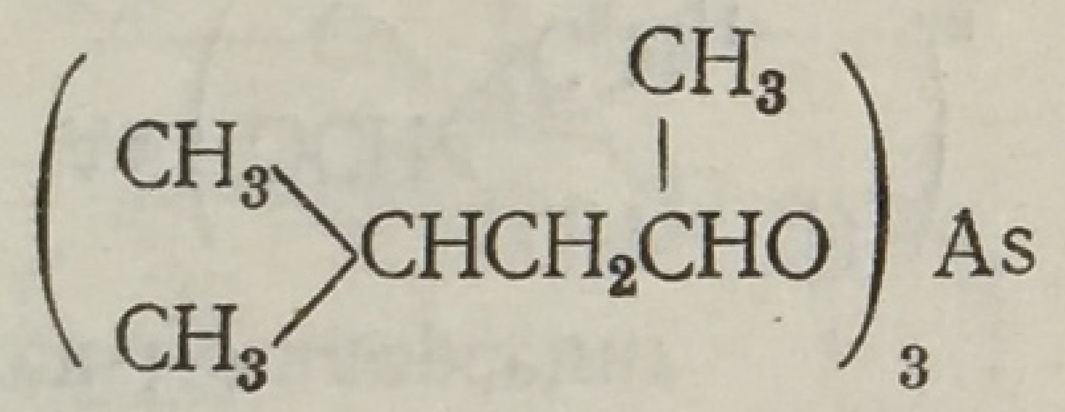
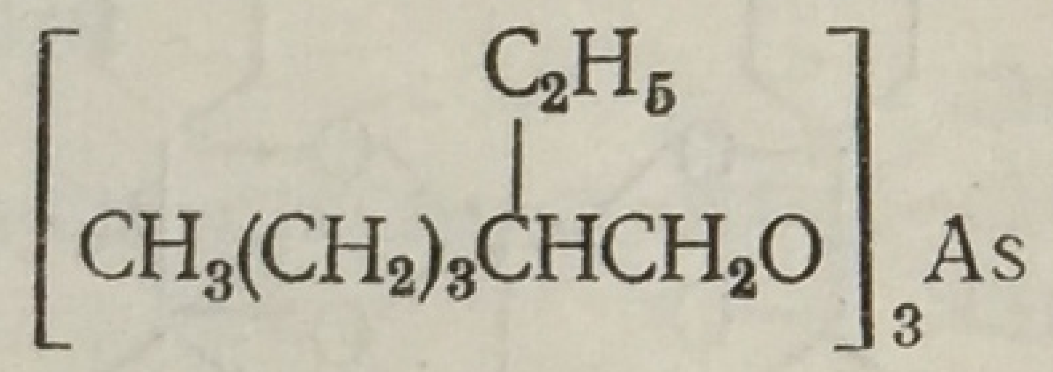
C_{24}					
$C_{24}H_{37}O_6As$	Бис-1,1′-дициклопентилдиоловый эфир	—	—	—	*98*

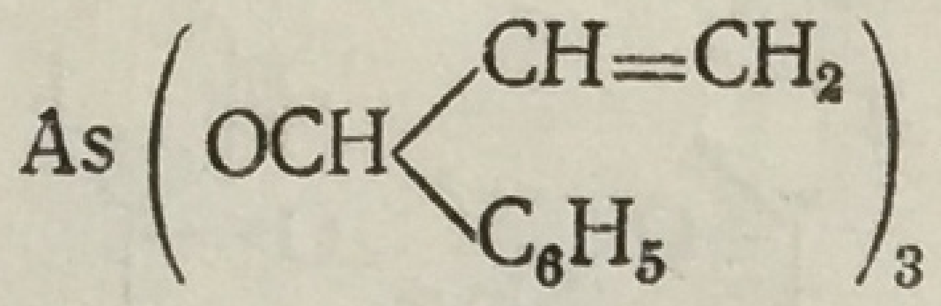
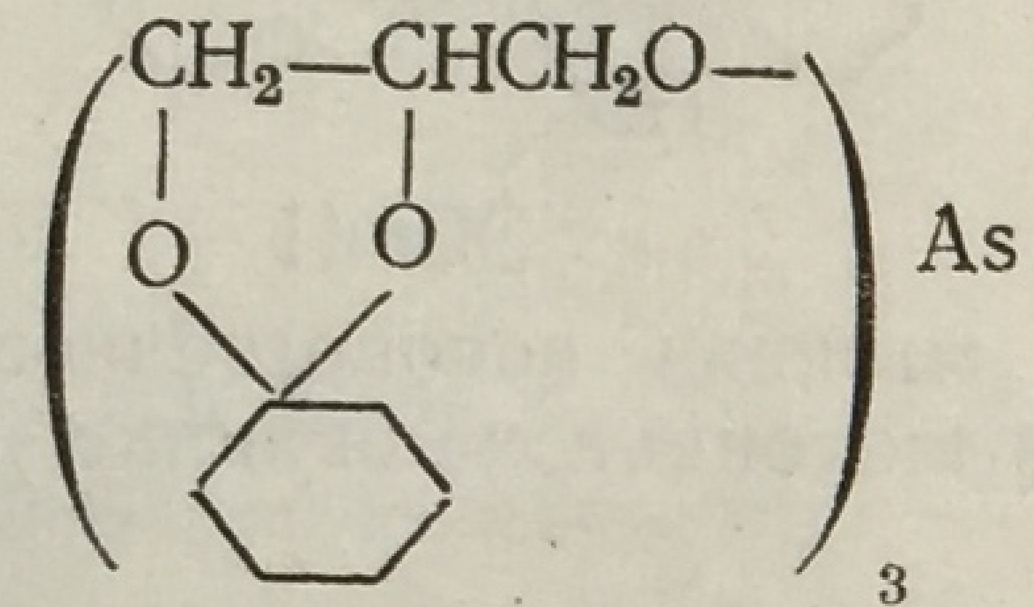
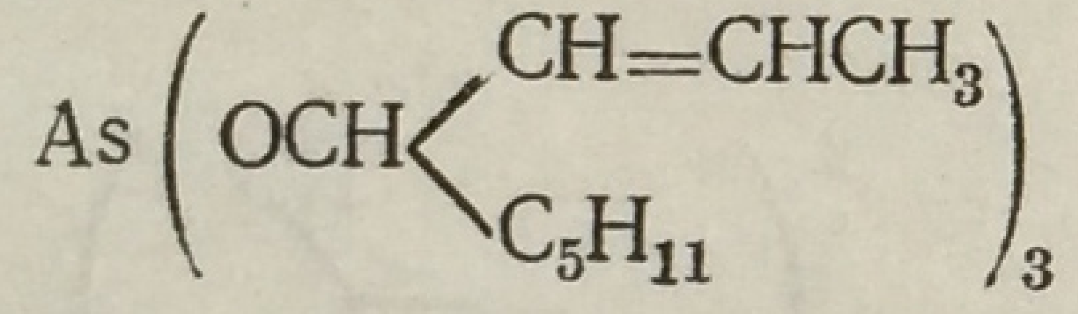
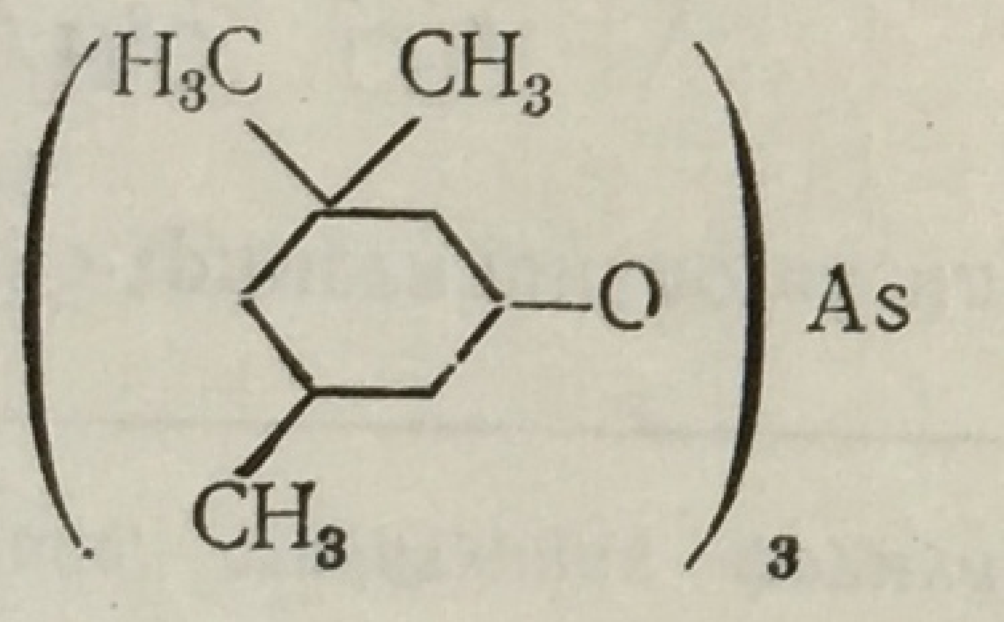
C_{24}					
$C_{24}H_{37}O_6As$	Бис-1,1′-дициклопентилдиоловый эфир β-арсонкротоновой кислоты* 	—	—	—	98
$C_{24}H_{45}O_3As$	Триоктен-1,3-иларсенит  $As\left(OCH\begin{matrix}CH{=}CH_2\\C_5H_{11}\end{matrix}\right)_3$	Треххлористый мышьяк, октенол-1,3	Пиридин	--	106
»	Триоктен-2,4-иларсенит  $As\left(OCH\begin{matrix}CH{=}CHCH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right)_3$	Треххлористый мышьяк, октенол-2,4	То же	—	106
»	Трис-(2-метилгептенил-5,4)-арсенит  $As\left(OCH\begin{matrix}CH{=}CHCH_3\\CH_2CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}\right)_3$	Треххлористый мышьяк, 2-метилгептенол-5,4	»	—	106

---

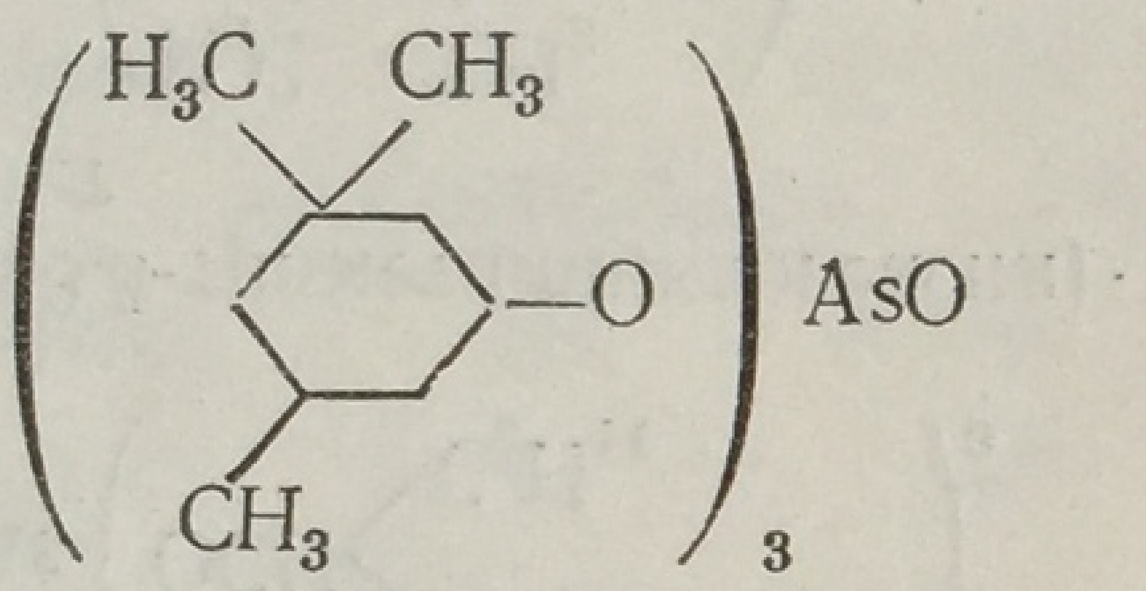
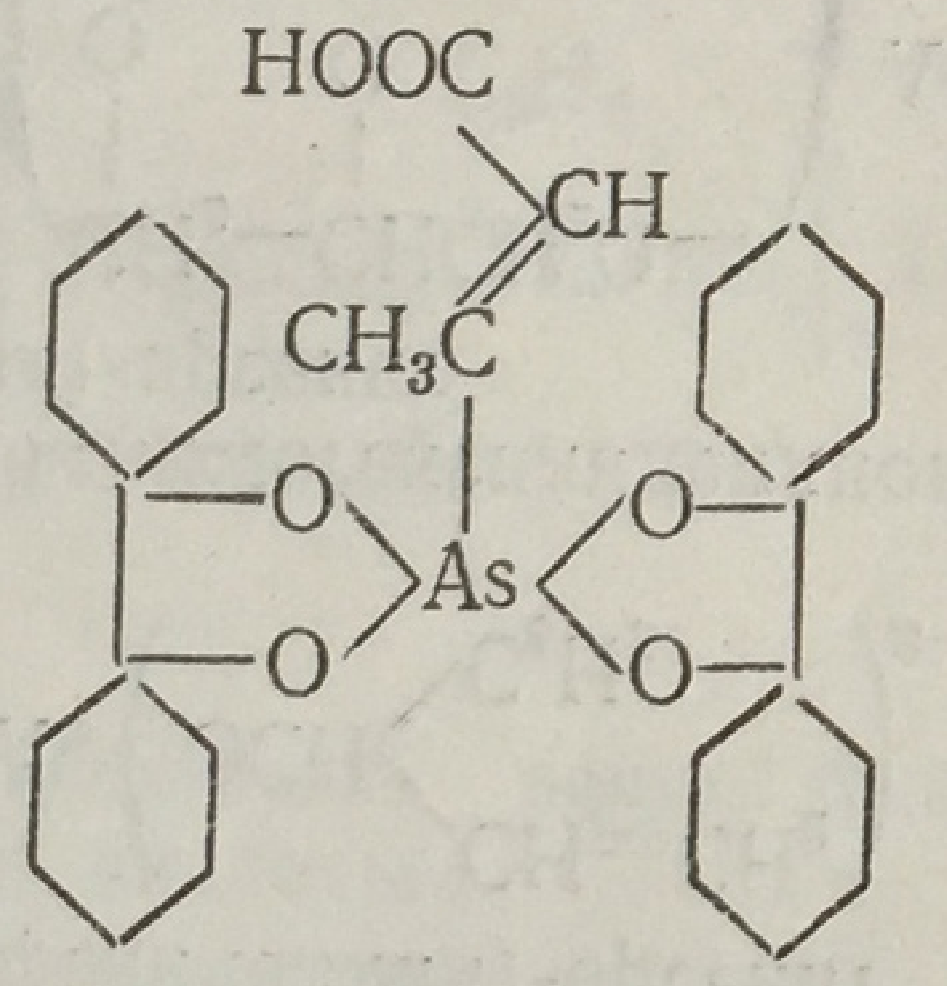
* С двумя молекулами кристаллизационного хлороформа.

Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название, структурная формула				
$C_{24}H_{48}O_6As_2$	Три-(2-этилгексан-1,3-диол)-овый эфир димышьяковистой кислоты 	Мышьяковистый ангидрид, 2-этилгександиол-1,3	Толуол, удаление воды	—	2
$C_{24}H_{51}O_3As$	Трис-(1,3-диметилбутил)-арсенит  $\left((CH_3)_2CHCH_2\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}HO\right)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, 4-метилпентанол-2	Сульфат меди, нагревание	—	40
»	Трис-(2-этилгексил)-арсенит  $\left[CH_3(CH_2)_3\overset{C_2H_5}{\overset{\vert}{C}}HCH_2O\right]_3As$	Мышьяковистый ангидрид, 2-этилгексанол	—	—	38
C_{26}					
$C_{26}H_{19}O_2As$	Ди-β-нафтиловый эфир фениларсинистой кислоты $C_6H_5As(OC_{10}H_7\text{-}\beta)_2$	Фенилдихлорарсин, β-нафтилат натрия	Диэтиловый эфир	—	12
C_{27}					
$C_{27}H_{27}O_3As$	Трис-(3-фенил-2-пропенил)-арсенит $(C_6H_5CH{=}CHCH_2O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, 3-фенил-2-пропенол	—	—	40

$C_{27}H_{27}O_3As$	Трис-(3-фенил-2-пропенил)-арсенит $(C_6H_5CH{=}CHCH_2O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, 3-фенил-2-пропенол	—	—	40
»	Трис-(1-фенилаллил)-арсенит  $As\left(OCH\begin{matrix}CH{=}CH_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right)_3$	Треххлористый мышьяк, 1-фенилаллиловый спирт	Пиридин	—	106
$C_{27}H_{45}O_9As$	Трис-(2,3-циклогексилидендиоксипропил)-арсенит 	Мышьяковистый ангидрид, 2,3-циклогексилидендиоксипропанол	—	—	38
$C_{27}H_{51}O_3As$	Тринонен-2,4-иларсенит  $As\left(OCH\begin{matrix}CH{=}CHCH_3\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right)_3$	Треххлористый мышьяк, ноненол-2,4	Пиридин	—	106
»	Трис-(3,3,5-триметилциклогексил)-арсенит 	—	—	—	4

Продолжение

Полученное соединение: суммарная формула	Полученное соединение: название, структурная формула	Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Литература
$C_{27}H_{51}O_4As$	Трис-(3,3,5-триметилциклогексил)-арсенат 	—	—	—	4
C_{28}					
$C_{28}H_{45}O_6As$	Бис-1,1′-дициклогексилдиоловый эфир β-арсонкротоновой кислоты* 	β-Арсонкротоновая кислота, 1,1′-дициклогексилдиол	—	—	98
C_{30}					
$C_{30}H_{21}O_3As$	Три-β-нафтиларсенит $(\beta\text{-}C_{10}H_7O)_3As$	Треххлористый мышьяк, β-нафтилат натрия	Диэтиловый эфир	—	13

$C_{30}H_{21}O_3As$	Три-β-нафтиларсенит $(\beta\text{-}C_{10}H_7O)_3As$	Треххлористый мышьяк, β-нафтилат натрия	Диэтиловый эфир	—	13
C_{36}					
$C_{36}H_{75}O_3As$	Тридодециларсенит $(C_{12}H_{25}O)_3As$	Мышьяковистый ангидрид, додеканол	—	—	38
C_{54}					
$C_{54}H_{105}O_3As$	Триоктадецен-9-иларсенит $[CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_8O]_3As$	Мышьяковистый ангидрид, октадеценол-9,1	—	—	38

---

* С одной молекулой кристаллизационного ацетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. J. -M. Crafts, C. r., **64**, 700 (1867).
2. O. L. Harle, J. R. Thomas, пат. США 2795551, 1957 г.; C. A., **51**, 14255 (1957).
3. L. H. Howland, B. A. Hunter, пат. США 2466810, 1949 г.; C. A., **43**, 4891 (1949).
4. V. E. Yust, J. L. Bame, пат. США 2819156, 1958 г.; C. A., **52**, 8535 (1958).
5. W. Perkow, H. Koddebusch, герм. пат. 944430, 1956 г.; C. A., **52**, 16199 (1958).
6. Г. Камай, Н. А. Чадаева, Изв. высш. учебн. завед., сер. «Хим. и хим. технол.», **2**, 601 (1959).
7. Г. Камай, Н. А. Чадаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1779.
8. M. J. -M. Crafts, Bull. Soc. chim. France, **14**, 99 (1870).
9. R. Anschütz, H. Weyer, Ann., **261**, 289 (1891).
10. Г. Камай, Б. Д. Чернокальский, ЖОХ, **29**, 1596 (1959).
11. Г. Камай, З. Л. Хисамова, ЖОХ, **30**, 3611 (1960).
12. A. Michaelis, Ann., **320**, 286 (1902).
13. P. Fromm, Ber., **28**, 620 (1895).
14. Г. Камай, В. М. Зороастрова, ЖОХ, **10**, 921 (1940).
15. A. Michaelis, Ann., **321**, 143 (1902).
16. A. McKenzie, J. K. Wood, J. Chem. Soc., **117**, 408 (1920).
17. V. de Luynes, Ann., **116**, 368 (1860).
18. Г. Камай, З. Л. Хисамова, ЖОХ, **26**, 126 (1956).
19. Г. Камай, Н. А. Чадаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 908.
20. T. Milobendzki, A. Sachnowski, Chem. Polski, **15**, 34 (1917); C. A., **13**, 2865 (1919).
21. A. W. Reitz, R. Sabathy, Z. physik. Chem., **41**, 151 (1938).
22. Г. Камай, ЖОХ, **17**, 553 (1947).
23. Г. Камай, Н. А. Чадаева, ДАН СССР, **86**, 71 (1952).
24. L. M. Werbel, T. P. Dawson a. o., J. Org. Chem., **22**, 452 (1957).
25. Г. Камай, З. Л. Хисамова, ЖОХ, **24**, 821 (1954).
26. Г. Камай, Б. Д. Чернокальский, Труды Казанск. хим.-технол. инст. им. С. М. Кирова, **23**, 143 (1957).
27. T. Charnley, C. T. Mortimer, H. A. Skinner, J. Chem. Soc., **1953**, 1181.
28. M. V. Auger, C. r., **143**, 907 (1906).
29. W. R. Lang, J. F. Mackey, R. A. Gortner, J. Chem. Soc., **93**, 1364 (1908).
30. Г. Камай, Н. А. Чадаева, ЖОХ, **26**, 2468 (1956).
31. S. Chwalinski, Rocz. Chem., **18**, 443 (1938); C., **1939**, II, 2532.
32. Г. Камай, З. Л. Хисамова, Н. А. Чадаева, ДАН СССР, **89**, 1015 (1953).
33. К. И. Кузьмин, ЖОХ, **26**, 675 (1956).
34. К. И. Кузьмин, ЖОХ, **26**, 3415 (1956).
35. И. М. Старшов, Г. Камай, ЖОХ, **24**, 2044 (1954).
36. H. Wieland, W. Pheinheimer, Ann., **423**, 3 (1921).
37. H. Burton, C. S. Gibson, J. Chem. Soc., **1926**, 464.

38. A. Dupire, C. r., **214**, 82 (1942); C. A., **38**, 332 (1944).
39. B. Englund, J. prakt. Chem., (2), **122**, 121 (1929).
40. P. Pascal, A. Dupire, C. r., (2), **195**, 14 (1932).
41. М. С. Малиновский, ЖОХ, **10**, 1918 (1940).
42. Я. Ф. Комиссаров, А. С. Сорокоумов, А. Я. Малеева, ДАН СССР, **56**, 51 (1947).
43. W. A. Waters, J. H. Williams, J. Chem. Soc., **1950**, 20.
44. Г. Камай, Н. А. Чадаева, ДАН СССР, **95**, 81 (1954).
45. Г. Камай, Н. А. Чадаева, ДАН СССР, **138**, 123 (1961).
46. T. E. Stevens, J. Org. Chem., **24**, 1715 (1959).
47. Г. Камай, З. Л. Хисамова, ДАН СССР, **76**, 535 (1951).
48. Г. Камай, З. Л. Хисамова, ЖОХ, **24**, 816 (1954).
49. Г. Камай, З. Л. Хисамова, ЖОХ, **26**, 411 (1956).
50. Г. Камай, Н. А. Чадаева, ЖОХ, **23**, 1431 (1953).
51. К. И. Кузьмин, ЖОХ, **24**, 1203 (1954).
52. Г. Камай, Б. Д. Чернокальский, ЖОХ, **30**, 1176 (1960).
53. Г. Камай, Б. Д. Чернокальский, ДАН СССР, **128**, 299 (1959).
54. Г. Камай, Б. Д. Чернокальский, ЖОХ, **30**, 1536 (1960).
55. Г. Камай, Б. Д. Чернокальский, Труды Казанск. хим.-технол. инст. им. С. М. Кирова, **26**, 117 (1959).
56. Г. Камай, Н. А. Чадаева, ДАН СССР, **81**, 837 (1951).
57. З. Л. Хисамова, Г. Камай, Buletinul Institutului Politehnic din Jaşi, seria noua, **4**, 153 (1958).
58. Г. Камай, Н. А. Чадаева, ДАН СССР, **109**, 309 (1956).
59. B. W. L. Lewis, C. S. Hamilton, J. Am. Chem. Soc., **43**, 2219 (1921).
60. S.- O. Lawesson, Ark. Kemi, **10**, 167 (1956); РЖхим, **1957**, реф. 34460.
61. F. F. Blicke, L. D. Powers, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1162 (1933).
62. F. F. Blicke, J. F. Oneto, J. Am. Chem. Soc., **57**, 751 (1935).
63. Г. Камай, З. Л. Хисамова, ЖОХ, **23**, 1323 (1953).
64. Я. Ф. Комиссаров, А. Я. Малеева, А. С. Сорокоумов, ДАН СССР, **55**, 729 (1947).
65. J. M. F. Braddock, G. E. Coates, J. Chem. Soc., **1961**, 3211.
66. А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, **Спб**, 1905 г.
67. E. J. Salmi, K. Merivuori, E. Laaksonen, Suomen Kemistilehti, **19**, 102 (1946); C. A., **41**, 5440 (1947).
68. Г. Камай, И. М. Старшов, Труды Казанск. хим.-технол. инст. им. С. М. Кирова, **21**, 160 (1956).
69. К. И. Кузьмин, Г. Камай, Сборник статей по общей химии, **1**, 223 (1953).
70. Н. А. Мельников, М. С. Рокицкая, ЖОХ, **8**, 835 (1938).
71. E. J. Salmi, E. Laaksonen, Suomen Kemistilehti, **19**, 108 (1946); C. A., **41**, 5394 (1947).
72. B. Englund, J. prakt. Chem., [2], **124**, 191 (1930).
73. B. Englund, Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis, (4), **8**, 5 (1932); C., **1932**, II, 999.
74. A. Pictet, A. Bon, Bull. Soc. Chim. Paris, [3], **33**, 1139 (1905); C., **1906**, I, 21.
75. M. L. Wolfrom, M. J. Holm, J. Org. Chem., **26**, 273 (1961).
76. J. G. Verkade, L. T. Reynolds, J. Org. Chem., **25**, 663 (1960).
77. В. С. Виноградова, Учен. зап. Казанск. гос. универс. им. В. И. Ульянова-Ленина, **110**, кн. 9, 21 (1950).
78. Г. Камай, К. И. Кузьмин, ЖОХ, **24**, 129 (1954).

79. G. A. C. Gough, H. King, J. Chem. Soc., **1928**, 2428.
80. C. K. Banks, J. F. Morgan a. o., J. Am. Chem. Soc., **69**, 930 (1947).
81. K. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2140 (1948).
82. W. Steinkopf, J. Schubart, S. Schmidt, Ber., **61**, 682 (1928).
83. Г. Камай, Н. А. Чадаева, Изв. Казанск. филиала АН СССР, серия хим. наук, **1955**, 19.
84. E. J. Cragoe, R. J. Andress a. o., J. Am. Chem. Soc., **69**, 925 (1947).
85. H. N. Das-Gupta, J. Indian Chem. Soc., **14**, 349 (1937); C. A., **31**, 8532 (1937).
86. C. S. Palmer, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., **44**, 1356 (1922).
87. Г. Камай, И. М. Старшов, ДАН СССР, **96**, 996 (1954).
88. Г. Камай, И. М. Старшов, Труды Казанск. хим.-технол. инст. им. С. М. Кирова, **23**, 111 (1957).
89. К. И. Кузьмин, Труды Казанск. хим.-технол. инст. им. С. М. Кирова, **19**, 217 (1955).
90. J. R. Vaughan, пат. США 2659745, 1953 г.; C. A., **48**, 13709 (1954).
91. J. R. Vaughan, пат. США 2631158, 1953 г.; C. A., **49**, 1792 (1955).
92. Г. Камай, Н. А. Чадаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 585.
93. Г. Камай, И. М. Старшов, ЖОХ, **26**, 2209 (1956).
94. Г. Камай, К. И. Кузьмин, Труды Казанск. хим.-технол. инст. им. С. М. Кирова, **17**, 7 (1952).
95. Б. А. Арбузов, М. К. Сайкина, ЖФХ, **34**, 2344 (1960).
96. B. Englund, J. prakt. Chem., [2], **120**, 179 (1928).
97. B. Englund, Ber., **59**, 2669 (1926); C. A., **21**, 905 (1927).
98. H. J. Baker, R. P. van Oosten, C., **1940**, II, 1008.
99. R. F. Weinland, J. Heinzler, Ber., **52**, 1316 (1919); C. A., **14**, 63 (1920).
100. A. Rosenheim, J. Baruttschiski, Ber., **58**, 891 (1925).
101. V. Auger, C. r., **134**, 238 (1902).
102. R. F. Weinland, J. Heinzler, Ber., **53**, 1358 (1920).
103. A. Rosenheim, W. Plato, Ber., **58**, 893 (1925).
104. M. Nagasawa, T. Totsuka, Япон. пат. 9900, 1959 г.; C. A., **54**, 9196 (1960).
105. H. Funk, H. Köhler, J. prakt. Chem., (4), **13**, 322 (1961).
106. Г. Камай, Р. К. Зарипов, ДАН СССР, **143**, 859 (1962).
107. Г. Камай, Н. А. Чадаева, ЖОХ, **32**, 1130 (1962).
108. Г. Камай, Р. Г. Мифтахова, ЖОХ, **32**, 2839 (1962).
109. L. Kolditz, D. Hass, Z. anorg. allg. Chem., **307**, 304 (1961).
110. L. Kolditz, D. Hass, Z. anorg. allg. Chem., **307**, 290 (1961).

В. И. ЯКЕРСОН и А. М. РУБИНШТЕЙН

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КЕТОНИЗАЦИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИХ СОЛЕЙ

Введение 129

Каталитическая кетонизация карбоновых кислот 129

Кетонизация жирных кислот 129

Катализаторы—окислы и соли металлов II группы 130

Катализаторы—окислы и соли металлов IV группы 132

Катализаторы—соли металлов I группы 134

Катализаторы—окислы, соли металлов и соединения элементов остальных групп 134

Кетонизация в присутствии металлов 136

Получение смешанных кетонов жирного ряда 137

Кетонизация непредельных кислот 139

Получение ароматических и жирноароматических кетонов . . . 140

Получение циклических кетонов и алифатических дикетонов . . 142

Получение альдегидов с помощью муравьиной кислоты 143

Термическое разложение солей карбоновых кислот 144

Получение алифатических, ароматических и жирноароматических кетонов 145

Получение циклических кетонов 147

Кинетика и механизм реакции кетонизации 155

Примеры проведения синтезов 169

Циклопентанон из адипиновой кислоты 169

Метилбензилкетон из фенилуксусной и уксусной кислот . . . 170

Лауриновый альдегид из лауриновой кислоты 171

Стеарон (18-пентатриаконтанон) из стеариновой кислоты . . . 173

симм-Дибензоциклодоказандион из *о*-фенилендивалериановой кислоты 174

Нонаналь из Mn-соли пеларгоновой кислоты 174

Циклобутилэтилкетон из циклобутанкарбоновой кислоты и пропионовой кислоты 175

Обзор литературных данных по получению кетонов и альдегидов с помощью каталитической кетонизации карбоновых кислот и термического разложения их солей 176

Литература 256

ВВЕДЕНИЕ

Реакция каталитической кетонизации карбоновых кислот представляет собой один из надежных и удобных методов получения симметричных и несимметричных жирных, жирноароматических, циклических и даже гетероциклических кетонов. Небольшое видоизменение метода дает возможность получать и альдегиды. Сам метод тесно связан с термическим разложением солей органических кислот, из которого он, собственно говоря, и возник. Схема реакции такова:

$$\mathrm{RCOOH + R'COOH \longrightarrow RCOR' + CO_2 + H_2O} \qquad (1)$$

где R и R′ могут быть разными или одинаковыми. Получивший в последние годы техническую реализацию синтез жирных кислот[1] делает весьма актуальным вопрос их кетонизации. Одностадийность технологического процесса, возможность получения кетонов, молекулярный вес которых отличается от молекулярного веса исходной кислоты примерно вдвое, относительная легкость выделения конечных продуктов являются заманчивыми с препаративной точки зрения. Указанные преимущества приводят к широкому распространению этой реакции[2]. С теоретической точки зрения каталитическая кетонизация кислот представляет значительный интерес для выяснения роли промежуточных соединений в катализе. Каталитическая кетонизация кислот принадлежит к реакциям окислительно-восстановительной перегруппировки, при которой отдельные фрагменты молекул преодолевают большие межатомные расстояния, а также к реакциям межмолекулярной конденсации с одновременным декарбоксилированием и дегидратацией.

Попытки разобраться в механизме реакции кетонизации, который трактуется с позиций промежуточного образования радикалов, ионов или молекулярного активного комплекса, продолжаются по настоящее время.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КЕТОНИЗАЦИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

КЕТОНИЗАЦИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

По-видимому, первые опыты в этом направлении были сделаны Яном[3], хотя еще Бертло получил немного ацетона, пропуская уксусную кислоту через нагретую железную трубку. Яну удалось кетонизировать уксусную и масляную кислоты, пропуская их при 350°C над цинковой пылью. Он же предложил уравнение (1) для кетонизации.

Катализаторы — окислы и соли металлов II группы

Сквибб[4], исходя из идеи получения ацетона по непрерывному процессу, предложил в качестве катализаторов кетонизации уксусной кислоты $BaCO_3$ и $CaCO_3$.

В. Н. Ипатьевым[5-7] был расширен как круг катализаторов, так и кислот. Кроме уксусной, он кетонизировал пропионовую кислоту и применил в качестве катализаторов $SrCO_3$, $ZnCO_3$, ZnO.

Сандеран[8–11] предположил, что первой стадией в процессе кетонизации жирных кислот на окислах и карбонатах металлов II группы является образование соли кислоты, которая разлагается, давая кетон. С увеличением молекулярного веса кислот, а также при наличии разветвленных радикалов в значительной мере развиваются побочные процессы; выход кетона в этом случае уменьшается, а среди газообразных продуктов реакции, кроме CO_2, появляются H_2, CO, непредельные и предельные углеводороды. Окись кадмия, способная восстанавливаться в ходе реакций, а также ZnO и $ZnCO_3$, образующие летучий ацетат цинка, дают лишь посредственные результаты[11]. Мнение Мейля[12], считающего ZnO и CdO хорошими катализаторами, по-видимому, является ошибочным. Карбонаты кальция, стронция и бария[13, 14], вероятно, наиболее удобные катализаторы, особенно если использовать осажденные препараты, а не минералы. Образование альдегида является следствием протекания побочной реакции образования непредельных углеводородов[14]:

$$C_nH_{2n+1}COOH \longrightarrow C_nH_{2n} + HCOOH \tag{2}$$

Выделяющаяся $HCOOH$ взаимодействует с исходной кислотой с образованием соответствующего альдегида[13]. Тенденция к реакции (2) сильнее выражена у кислот с разветвленной цепью. Нанесение катализатора на теплопроводящую металлическую подложку[15] или на подложку, позволяющую поддерживать стабильное состояние катализатора[16, 17], а также предварительный подогрев паров кислот[15], увеличивает выход кетонов и срок службы катализатора. Выбору оптимальных условий при проведении процесса кетонизации кислот помогает рассмотрение результатов работ по изучению фазового состава катализаторов до и после реакции. Было установлено[18–20], что: а) при кетонизации CH_3COOH над $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $MgCO_3$, ZnO, CdO и MgO каталитическая активность не зависит от кристаллической структуры катализатора; б) отработанный катализатор, по рентгенографическим данным, состоит из карбонатной и ацетатной фаз.

Таким образом, если реакция идет с промежуточным образованием одной и той же соли органической кислоты, то неважно, в какой исходной форме взят катализатор. Именно поэтому в патентах в качестве катализаторов предлагается использовать окислы, гидроокиси и карбонаты тех металлов, которые способны в условиях реакции давать соль органической кислоты[14, 15, 21, 22]. Хотя при реакциях кетонизации, как показывает уравнение (1), и выделяется вода, однако равновесие реакций настолько сдвинуто вправо, что можно кетонизировать даже водные растворы кислот[15, 23, 24]. Последнее обстоятельство чрезвычайно важно для практики.

Нижняя граница температурного интервала кетонизации кислот определяется температурой начала разложения солей тех органических кислот, которые подвергаются кетонизации; верхняя граница—термической устойчивостью кетонизируемых кислот и получающихся кетонов. Для соединений Ca, Sr, Ba оптимальные температуры составляют 450—550 °C[14, 17, 23, 25, 26], для соединений Mg—около 400 °C[25], а для соединений Zn и Cd нагрев возможен до температур 350—400 °C[12, 27].

Относительно низкая рабочая температура в случае применения $MgCO_3$ позволяет использовать его для более полного превращения кислот, проскочивших через катализатор, состоящий из карбонатов Ca, Sr и Ba[28]. Очевидно, выгодно работать при такой температуре, когда скорость разложения соли весьма велика, а скорость побочных процессов, в частности скорость декарбоксилирования с образованием углеводородов, мала[16, 19, 20]. Оптимальная объемная скорость подачи кислот[17, 26] выбирается с таким расчетом, чтобы скорость разложения промежуточно образующейся соли органической кислоты не зависела от скорости подачи кислоты и, в то же время, чтобы пары кислоты не проскакивали через катализатор.

Высшие жирные кислоты можно кетонизировать как в паровой[29], так и в жидкой фазе[14, 30], однако окислы металлов II группы не являются для них эффективными катализаторами.

Кетонизация кислот над окислами щелочноземельных металлов представляет в отдельных случаях удобный способ отделения кислот от углеводородов с одновременным получением кетонов[31].

При использовании в качестве катализатора карбида кальция вначале происходит взаимодействие[32] CaC_2 с кислотой или с выделяющейся при реакции кетонизации водой. В первом случае образуются ацетилен и соль кислоты, во втором — также ацетилен и CaO или $Ca(OH)_2$. Дальше реакция кетонизации протекает, как обычно. Хлориды кальция и бария[33], неспособные к промежуточному образованию соли кислоты, практически не катализируют реакцию кетонизации. В данном случае небольшое количество кетонов образуется при термическом, а не каталитическом разложении кислот (600 °C), что было отмечено еще Сквиббом[4].

Накопленные экспериментальные данные позволяют написать следующую двухстадийную схему образования кетонов:

$$MeCO_3\ (\text{или}\ MeO) + 2RCOOH \longrightarrow Me(RCOO)_2 + CO_2 + H_2O \qquad (3)$$

$$Me(RCOO)_2 \longrightarrow MeCO_3\ (\text{или}\ MeO + CO_2) + RCOR \qquad (4)$$

Хотя более подробно эта схема будет разобрана далее, отметим здесь лишь, что: а) особенностью реакции является промежуточное образование соли органической кислоты; б) в процессе реакции происходит разрушение кристаллической решетки карбоната (или окисла), образование новой кристаллической решетки соли органической кислоты и, наконец, разрушение решетки соли органической кислоты с образованием решетки карбоната и окисла; в) реакция протекает в объеме (массе) катализатора.

Катализаторы — окислы и соли металлов IV группы

Подробные исследования Сандерана[11, 14, 34, 35] привели к открытию весьма эффективных катализаторов кетонизации кислот ThO_2 и ZrO_2. С помощью этих катализаторов ему удалось синтезировать с прекрасными выходами (96—99%) кетоны, исходя из кислот с нормальной и даже разветвленной цепью. Близкие к теоретическим выходы кетонов при использовании ThO_2 позволили применить его для полного превращения в кетоны кислот, образующихся при сухой перегонке дерева[35]. Как показали более поздние работы, при применении ThO_2 в аэрогельном состоянии[37, 38] эффективность катализатора возрастает в 1,5 раза по сравнению с гидрогельным, гранулированным или нанесенным на пемзу катализатором. Двуокись циркония, сама по себе или нанесенная на пемзу, не уступает в активности ThO_2 при кетонизации чистых кислот или их водных растворов[24, 39].

Двуокиси титана[11, 40], олова[11] и кремния[11, 41] значительно уступают ThO_2 не только по каталитической активности, но и в силу своей способности катализировать побочные реакции углеводородного разложения кислот и конденсации кетонов. Каталитическое действие GeO_2 было открыто[42] только в 1960 г. Нанесенный на пемзу, он дал стабильные хорошие результаты с лауриновой, каприновой, пеларгоновой и каприловой кислотами. В данном случае, по непонятным причинам, хорошие результаты получаются при проведении реакции в железной, а не кварцевой трубке. Возможность регенерации катализатора и потребность лишь в небольших количествах этого дорогостоящего окисла для проведения реакции создают реальную основу для использования его в препаративной работе. CeO_2, примыкая по своим свойствам к окислам металлов IV группы, является одним из широко распространенных катализаторов кетонизации кислот[27, 43—45]. Карбонатные соединения обычно применяются из-за удобства нанесения их на носитель, активным же началом являются окислы, так как известно, что при температурах, меньших, чем температура реакции кетонизации, карбонаты полностью разлагаются на окислы металла и CO_2. Предварительный подогрев паров кислот[46, 47], применение тока инертного газа (CO_2, N_2)[46, 48], позволяющего избежать побочных окислительных процессов и обеспечивающего быстрый вывод продуктов из зоны реакции, как обычно, увеличивают выход кетона. Несмотря на кажущуюся однотипность, механизмы действия окислов металлов IV группы, с одной стороны, и окислов и карбонатов металлов II группы, с другой стороны, в реакции кетонизации кислот резко различаются[19, 20, 49]. Первые не дают в ходе реакции промежуточные соединения типа солей органических кислот, вторые их образуют.

Катализаторы типа MeO_2 не могут воспроизвести обратимый цикл: разрушение кристаллической решетки MeO_2 — образование новой решетки $Me(RCOO)_4$ — разрушение решетки $Me(RCOO)_4$. Причиной такого поведения MeO_2 является большая прочность их кристаллической решетки[50, 51] (в 3—4 раза превышающая прочность кристаллических решеток MeO и $MeCO_3$). Повышенная прочность кристаллической решетки объясняется переходом кислорода в оксановое состояние[52]. Оксановое состояние кислорода и большая прочность кристаллической решетки являются причиной того, что BeO[49] ведет себя в реакции кетонизации как MeO_2, а не как MeO. Таким образом, кетонизация кислот на MeO_2 (и BeO) протекает только на поверхности, а не во всем объеме (массе) катализатора. Поэтому следовало ожидать, что каталитическая активность зависит от величины поверхности; это и было обнаружено экспериментально[49]. Термическая обработка TiO_2[11], ZrO_2[11], BeO[49], приводящая к изменению величины поверхности образцов, изменяет и их каталитическую активность, в то время как на активности катализаторов — MeO и $MeCO_3$ это не сказывается[11, 19, 20]. Нахождение Th в самом конце IV группы придает основные свойства ThO_2, в силу которых она приближается по механизму своего действия к MeO и $MeCO_3$. Об этом свидетельствует отсутствие влияния прокаливания на каталитическую активность[11] и способность к образованию $Th(RCOO)_4$ в процессе кетонизации[53].

Из сказанного вытекает, что мнение Комаревского и Коли[54] об едином механизме синтеза кетонов из кислот на окислах металлов всех групп безусловно является ошибочным. В случае катализаторов типа MeO и $MeCO_3$ каталитически активен весь объем катализатора, а в случае катализаторов типа MeO_2 — только поверхность катализатора (см. стр. 168).

Катализаторы — соли металлов I группы

В этой группе лишь Li_2CO_3[55] представляет собой катализатор кетонизации кислот, ведущий практически только кетонизацию, а не декарбоксилирование. Na_2CO_3[6, 7, 55], $NaOH$[5–7], K_2CO_3[55], Rb_2CO_3[55], $NaCl$[32], наряду с кетонизацией, в значительной степени ведут реакцию декарбоксилирования кислот:

$$RCOOH \longrightarrow RH + CO_2 \tag{5}$$

Первой стадией реакции кетонизации на карбонатах металлов I группы также является промежуточное образование соли органической кислоты, направление разложения которой определяет ход всей реакции[55]. Таким образом, реакция протекает последовательно, согласно уравнениям (3) и (4), как и в случае катализаторов — окислов и карбонатов металлов II группы.

Катализаторы — окислы, соли металлов и соединения элементов остальных групп

Al_2O_3 — один из лучших катализаторов дегидратации спиртов — в реакции одновременной дегидратации и декарбоксилирования кислот дает хорошие результаты только с уксусной кислотой[11, 14, 34, 56]; при переходе к высшим гомологам выходы становятся неудовлетворительными. Резко различная каталитическая активность образцов Al_2O_3[57, 58], полученных разными способами, и ничтожная активность Al_2O_3, полученной анодным окислением Al[58] и обладающей очень небольшой поверхностью, свидетельствуют о поверхностно-каталитическом акте реакции. Несмотря на неудовлетворительные данные по каталитической активности Al_2O_3 в случае низших гомологов, запатентован[21, 59] процесс превращения высших жирных кислот в кетоны с хорошими выходами (70—85%) над осажденной из алюмината натрия и прокаленной при 600—700 °C Al_2O_3. Отмечается, что аэрогельные катализаторы[38] Al_2O_3 активнее, чем обычные. С катализатором Sc_2O_3[90], подобно Al_2O_3, проходит количественная кетонизация CH_3COOH.

Окислы железа[8, 11, 13, 61], хрома[8, 11], меди[8, 11], в которых степень окисления катиона легко изменяется в ходе реакции, индуцируют побочные реакции деструктивного окисления кислот, способствуют образованию альдегида — продукта восстановления кислоты и приводят к появлению в газообразных продуктах CO, H_2, предельных и непредельных углеводородов. Закись марганца, прекрасные каталитические свойства которой открыты Сабатье и Мейлем[62], была изучена особенно подробно[36, 63–69]. Может применяться MnO, полученная разложением $MnCO_3$ при обработке[62] парами метанола (400 °C) или без нее[66, 67], $Mn(CH_3COO)_2$[64, 69] и $MnCO_3$[36, 68, 69], разлагающиеся в условиях реакции до MnO, или другие соединения марганца: двуокись марганца[36, 65, 68], пиролюзит[69], феррит марганца[62], сами по себе или нанесенные на пемзу[63, 65, 69].

Регенерация катализатора[65] осуществляется пропусканием воздуха при температуре реакции. Для ввода в реакционную систему твердые кислоты предварительно расплавляют и пропускают через них ток инертного газа.

На основании имеющихся в литературе данных нельзя решить вопрос о том, идет ли реакция в объеме или на поверхности катализатора. Углерод в той или иной форме не является катализатором кетонизации кислот[24, 70–74]. Если же реакция и идет, то обычно в небольшой степени и сопровождается рядом побочных реакций. Этому способствуют большая поверхность и зольность угля.

Смешанные катализаторы[75–77] для кетонизации кислот применялись сравнительно мало. Более подробно исследовались алюмосиликатные катализаторы[78–83]. Целью исследований был вопрос о происхождении нефти. Установлено, что кетонизация на алюмосиликатных катализаторах хотя и идет, однако значительно хуже, чем на чистых компонентах[82]; в данном случае преобладают процессы разложения кислот и кетонов.

При проведении парофазной каталитической кетонизации высококипящих кислот необходимо применение пониженного давления, однако и в этом случае трудно избежать нежелательных побочных реакций. Отсюда — естественное желание ряда исследователей проводить реакцию в жидкой среде. Для кислот, температура кипения которых лежит выше 300 °C, процесс осуществляется нагреванием кислот вместе с катализаторами (окись железа[14, 30, 84–86], окись алюминия[14, 30, 84], MnO[14, 30, 85], $Mn(CH_3COO)_2$[85, 86], кремневая кислота[14], силикаты[14]), а в случае более низкокипящих кислот — в какой-либо инертной высококипящей жидкой среде (парафиновое масло[85, 86], тритолилфосфат[86], дифенилфосфат[85], трикрезилфосфат[85]). Отметим, что попытки применять пониженное или повышенное давление основываются на двух тенденциях: с одной стороны, желательно уменьшить температуру реакции, чтобы понизить долю побочных продуктов или, как было сказано выше, перевести кислоты в парофазное состояние — с этой целью применяют пониженное давление; с другой стороны, там, где реакция кетонизации протекает на поверхности катализатора, скорость реакции будет расти с увеличением давления[87]. Действительно, выходы кетонов несколько увеличиваются при работе в проточной системе (3—5 *ат*)[69] и при работе в автоклаве, где за счет выделения газообразных продуктов развивается давление до 100 *ат*[88]. О влиянии давления на равновесие не приходится говорить, поскольку в применяемых условиях равновесие не устанавливается.

Кетонизация в присутствии металлов

Как правило[14], применение металлов вызывает декарбоксилирование кислот с образованием углеводородов, однако в некоторых случаях возможно образование кетонов с относительно высокими выходами. Принципиально отсутствие кетона или его небольшое количество в продуктах разложения можно было бы объяснить двумя путями разложения[89—92]: а) наряду с другими реакциями разложения происходит декарбоксилирование кислот; б) идет реакция кетонизации, однако образующийся кетон претерпевает последующие реакции разложения. Возможно, имеет место и тот и другой путь. В некоторых случаях обнаружено промежуточное образование соли кислоты[3, 5, 93]

$$\mathrm{Me + RCOOH \rightarrow Me(RCOO)_2 + H_2} \qquad (6)$$

дальнейшее разложение которой определяет состав конечных продуктов. Конечные продукты, естественно, могут иметь сложный состав из-за того, что не все количество металла идет на образование соли и, следовательно, разложение последней будет происходить в присутствии металла, не связанного химически. Таким образом, возможность быстрого и полного образования соли кислоты, путь и скорость ее дальнейшего разложения, стабильность кислоты и кетона по отношению к металлу будут определять эффективность металлов в реакции кетонизации Цинк[5, 89] и кадмий[89], так же как и их окислы, вызывают реакцию кетонизации кислот, правда с некоторым индукционным периодом. Неполное превращение металлов в соль приводит к образованию некоторого количества альдегидов из кислот. Эффективным катализатором оказался порошок железа[94–96], с помощью которого при 300—370 °С за 3 *ч* удается с хорошими выходами кетонизировать уксусную, капроновую, каприловую, каприновую, лауриновую, миристиновую, пальмитиновую, стеариновую, бегеновую, церотиновую, монтановую и мелиссиновую кислоты. Если проводить реакцию кетонизации без катализатора в чугунном и железном автоклавах[30, 88] при самоувеличении давления до 100 *ат*, то за 3—4 *ч* при 285—295 °С с выходом до 90% образуются диундецил-, дитридецил-, дипентадецил- и дигептадецилкетоны.

Применение в этих же условиях стеклянной аппаратуры и окисных катализаторов снижает выход кетонов до 20—30%. Отметим, что лучшие выходы кетонов с катализатором GeO_2 были получены в железной трубке[42]; в кварцевой трубке выходы были значительно меньше.

Получение смешанных кетонов жирного ряда

Если подвергать кетонизации смесь двух кислот, то, очевидно, реакция пойдет по трем направлениям, одно из которых приведет к желаемому смешанному кетону, а два других — к двум симметричным кетоном. Суммарная схема будет выглядеть следующим образом:

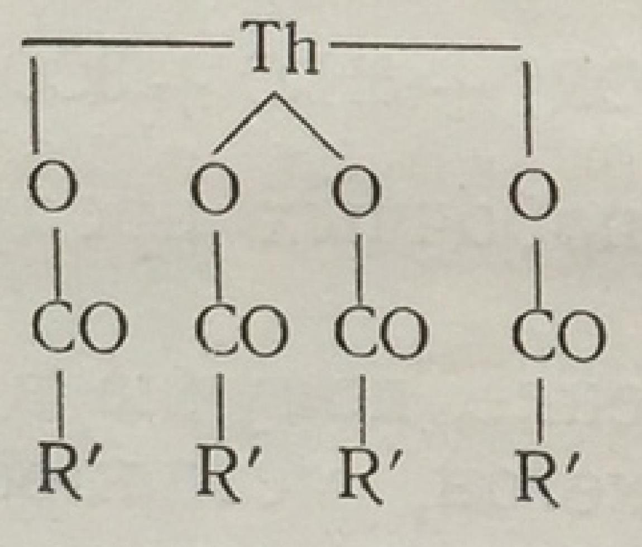
$$3R'COOH + 3R''COOH \longrightarrow R'COR'' + R'COR' + R''COR'' + 3H_2O + 3CO_2 \qquad (7)$$

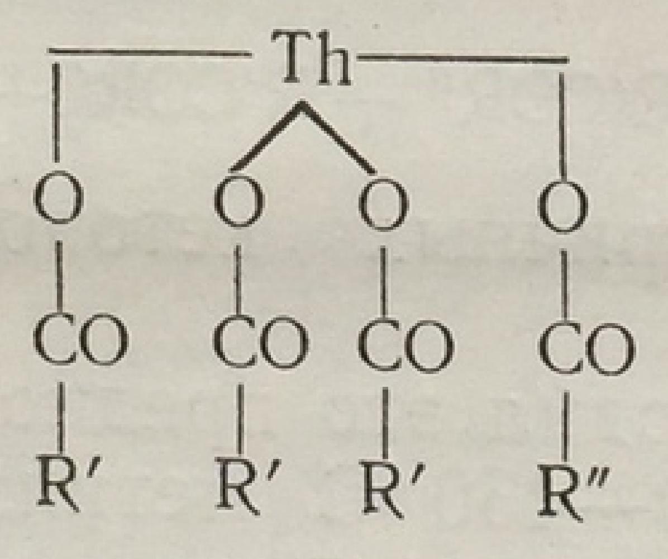
Образование симметричных кетонов — побочных продуктов реакции—неизбежно.

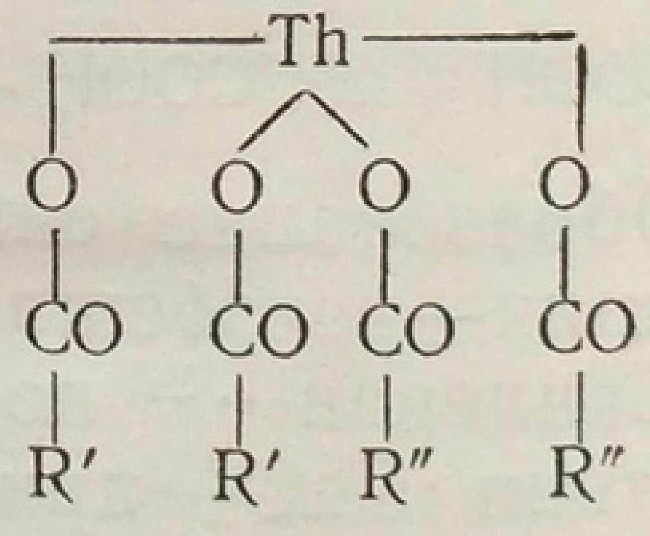
Сандеран[11, 97] подтвердил это предположение, получив в присутствии ThO_2 при 400—430 °С метилэтилкетон, метилпропилкетон, метилизопропилкетон, метилизобутилкетон, этилпропилкетон и этилизобутилкетон. Он же нашел, что избыток одной из кислот (обычно с меньшим числом атомов углерода в молекуле) увеличивает выход смешанного кетона; наиболее благоприятным было молярное соотношение, равное 3 : 1. Мартелло и Сессотти[98] на примере метилизопропилкетона (Al_2O_3—ThO_2, 420 °С) показали, что оптимальное молярное соотношение $CH_3COOH : \textit{изо-}C_3H_7COOH = 4 : 1$. Чем меньше величина этого соотношения, тем меньше выход смешанного кетона. Справедливость такого вывода была еще раз подтверждена с катализатором MnO[67] при получении метилпропил- и этилпропилкетонов и с катализатором MgO[99] при получении метилундецилкетона. По-видимому, безразлично, избыток какой кислоты брать для получения смешанного кетона, если кислоты не слишком отличаются по количеству атомов углерода в цепи[67]. Применение жидкого, инертного, устойчивого при повышенной температуре растворителя [$(CH_3C_6H_4)_3PO_4$[86], парафиновое масло[85, 86], дифенилфосфат[85]] позволяет даже при соотношении 1 : 1 получать высокие выходы смешанного кетона[85, 86]. В качестве катализаторов используются те же соединения, что и при получении симметричных кетонов: двуокись тория[11, 97, 98, 100], MgO[99, 101], MnO[67], $Mn(CH_3COO)_2$[85, 86], Al_2O_3[59]. Проведение процесса в токе CO_2 позволяет избежать окислительно-восстановительные реакции и ускоряет вывод кетонов из высокотемпературной зоны реакции; остатки желаемого кетона вытесняются также путем введения одной из кислот, а регенерация катализатора путем продувания воздуха при повышенной температуре. Н. Д. Зелинскому и сотр.[102, 103] по аналогичной методике удалось провести кетонизацию нафтеновых кислот в смеси с уксусной и пропионовой кислотами. Прибавление ZnO[102] к MnO дает возможность придать катализатору желаемую гранулообразную форму в отличие от обычной порошкообразной формы.

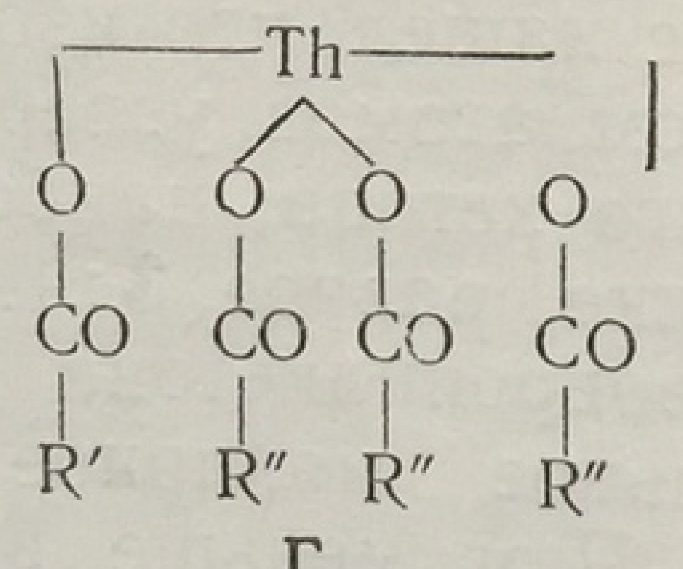
При прочих равных условиях максимальный выход смешанного кетона зависит от молярного соотношения исходных кислот и различия в их молекулярных весах, а также от валентности металла, входящего в состав катализатора.

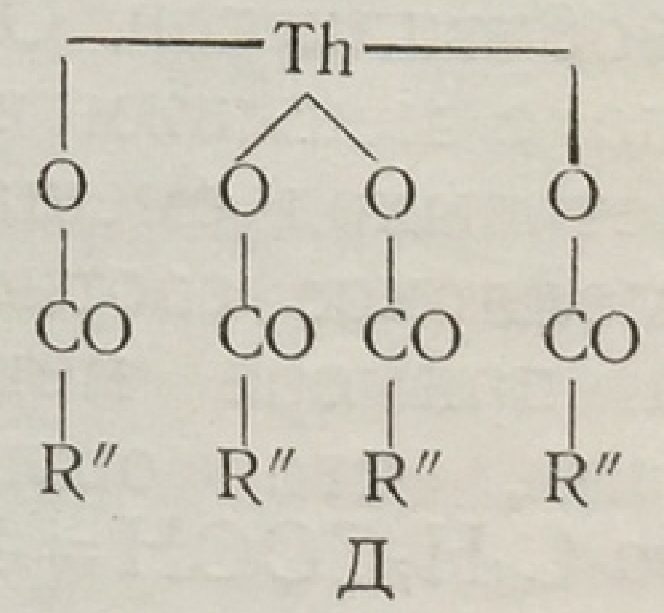
Доказано, что в случае применения ThO_2 образуются промежуточные соли жирных кислот[53], состав которых можно представить себе следующим образом:


А


Б


В


Г


Д

Соли типа А и Д не приводят к смешанным кетонам; Б, В и Г дают таковые. Число кетонов (смешанных и симметричных), образующихся из солей типа Б и Г, равно числу сочетаний из 4 элементов по 2 $\left[\frac{4!}{2!(4-2)!}\right]$, причем из 6 комбинаций только 3 дают смешанный кетон. Таким образом, максимальный выход смешанного кетона составляет 50%. Соль типа В образует смешанный кетон в 4 сочетаниях из 6, т. е. его максимальный выход составляет 67%. Осложняющими факторами являются межмолекулярное взаимодействие (т. е. образование кетона не внутри одной молекулы соли, а при взаимодействии двух молекул) и разная скорость образования смешанного и симметричного кетона. Межмолекулярное взаимодействие мало вероятно по стерическим причинам, второй же фактор—различие в скоростях образования, нельзя не учитывать. На это указывает увеличение температуры реакции при росте алкильной цепи кислот[11, 14, 53, 104] (чем больше молекулярный вес кислоты, тем выше температура реакции). Соответственно и скорость образования кетона тем меньше, чем больше его молекулярный вес. Поэтому, хотя для максимального выхода необходимо эквимольное соотношение исходных кислот, более быстрое и неизбежное образование низкомолекулярного кетона заставляет брать большее соотношение — на практике это от 3 : 1 до 5 : 1. Очевидно, чем больше разница в молекулярном весе кислот, тем больше должно быть это соотношение (с одним ограничением: если молекулярный вес одной из кислот очень велик, а другой — мал, то их молярное соотношение может быть более низким, поскольку симметричный высокомолекулярный кетон будет образовываться с большим трудом).

При валентности металла 2 максимальный выход кетона, исходя из вышеуказанных соображений, будет 50%. Если реакция идет на поверхности катализатора, то, вне зависимости от валентности, при подходящей ориентации может создаться картина, аналогичная В (максимальный выход смешанного кетона 67%) или Б и Г (выход 50%) Если у какой-либо кислоты тенденция к образованию симметричного кетона понижена, то выход смешанного кетона возрастает (см. получение ароматических и жирноароматических кетонов).

КЕТОНИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ

Если кетонизация насыщенных кислот является сравнительно хорошо и надежно разработанным каталитическим методом, в котором изменение условий меняет лишь выход продукта, то в случае ненасыщенных кислот вообще весьма трудно получить непредельный кетон[105, 106]. Имеется очень мало работ, в которых сообщается об удачах в этом направлении, однако и среди них, к сожалению, нет таких, где бы обращалось внимание на воспроизводимость результатов. Так, данные патента[99], указывающие на образование олеона из олеиновой кислоты в присутствии MgO, противоречат результатам индийских исследователей[106], которые в продуктах разложения не нашли кетона. Измельченное железо из токарных отходов, по данным Истерфилда и Тейлора[94], является хорошим катализатором кетонизации высших непредельных кислот: олеиновой, элаидиновой, брассидиновой и эруковой. Запатентован[107] процесс кетонизации высших ненасыщенных кислот типа олеиновой и линолевой. Реакцию проводили над Fe_2O_3 в токе CO_2 при 300 °C. В ходе процесса происходит самогидрирование, что приводит к образованию смеси ненасыщенного и насыщенного кетонов. По другому патенту[108] превращение ненасыщенных кислот в кетоны осуществляют в присутствии порошка железа и сплавов металлов, реагирующих с водой с образованием водорода (Rb—Na, Hg—Na, Hg—Mg, Hg—Al, Zn—Cu). Последнее обстоятельство наводит на мысль, что выделяющиеся при кетонизации пары воды способствуют разложению кислоты или кетона или обоих вместе, и что стабильность ненасыщенных кислот и кетонов возрастает в атмосфере водорода. Кроме Fe, предлагается использовать[109] Cu, Co, Ni или их сплавы, а также окислы Al, Th, Mn, Ca, Sr, Ba, Cr, Ti при 400 °C и вакууме 50 *мм рт. ст.*; таким способом получают гептадециленметилкетон, олеон, гептадециленпропилкетон, октиленметилкетон, дециленэтилкетон. По-видимому, порошок Fe[95] является одним из лучших катализаторов конверсии ненасыщенных кислот в кетоны.

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ И ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Ароматические кислоты, у которых карбоксил связан непосредственно с ядром, как правило, не кетонизируются[11, 14, 110]. Однако превращение в кетон, например превращение бензойной кислоты в бензофенон, может происходить в присутствии Li_2CO_3 и $CaCO_3$, как это было обнаружено Сабатье и Мейлем[110]. Трудность превращения в кетоны таких кислот благоприятствует образованию смешанных кетонов, поскольку симметричный ароматический кетон в большинстве случаев практически не получается. При этом можно достичь почти количественного выхода смешанного кетона. Сандеран, применяя ThO_2[11, 105, 110–113] и ZrO_2[11, 112, 114] при молярном соотношении кислот 3 : 1, получил ацетофенон[11, 97, 112, 113], *о*-, *м*-, *п*-крезилметилкетоны[11, 105, 111, 114], крезилэтилкетоны[11, 105, 111, 114], крезилпропилкетоны[11, 105, 111, 114], крезилизобутилкетоны[11, 105, 111, 114], крезилизопропилкетоны[105, 114], этилфенилкетон[11, 112, 113], пропилфенилкетон[11, 112, 113], изопропилфенилкетон[11, 112, 113], изобутилфенилкетон[11, 112, 113], α-метилнафтилкетон[11, 114], α-изобутилнафтилкетон[11, 114]. Общее уравнение кетонизации для этого случая выглядит следующим образом:

$$RC_6H_4COOH + 3C_nH_{2n+1}COOH \rightarrow RC_6H_4COC_nH_{2n+1} + \\ + (C_nH_{2n+1})_2CO + 2CO_2 + 2H_2O \qquad (8)$$

(где R — водород или алкил; вместо RC_6H_4 может быть $C_{10}H_7$).

Подробное исследование реакции образования бензофенона из бензойной и уксусной кислот показало, что:

а) Без предварительного подогрева паров кислот наблюдается зависимость выхода кетона от количества катализатора[115]. Это означает, что по мере прохождения через слой катализатора предварительно не подогретые реагенты нагреваются и одновременно вступают в реакцию, т. е. катализатор работает в невыгодных условиях.

б) До 600 °C выход ацетофенона[115] растет, а затем падает уже за счет декарбоксилирования обеих кислот.

в) Закись марганца[62, 115] значительно более активный катализатор, чем остальные окислы, в частности, чем ThO_2[11, 114] и ZrO_2[11], а последние, чем Fe_2O_3[61].

г) При соотношении $CH_3COOH : C_6H_5COOH$ выше 3 : 1 выход кетона практически не меняется[85, 98, 116].

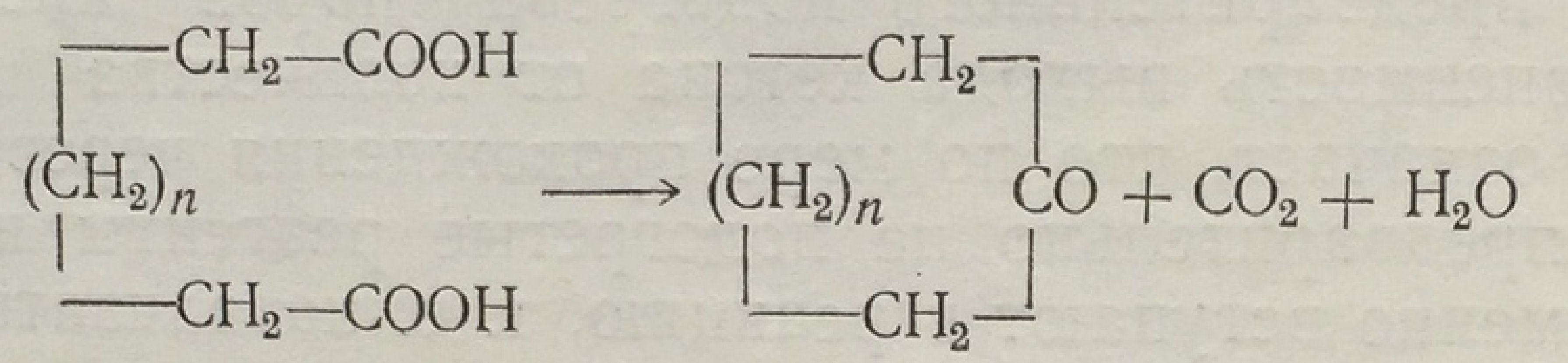
Вводя в реакцию производные бензойной кислоты (анисовая[117, 118], аминобензойная[117, 118], фталевая[59] кислоты) и различные жирные и жирноароматические кислоты, можно получить большое количество кетонов с различными функциональными группами. Необходимо лишь, чтобы в условиях проведения реакции кислоты были термически стабильны или хотя бы разлагались с меньшей скоростью, чем кетонизировались.

Если в качестве алифатической компоненты берут дикарбоновую кислоту[119], то при кетонизации получают жирноароматическую кетокислоту.

Кислоты, у которых карбоксил связан с ядром через цепь, ведут себя точно так же, как жирные кислоты, и легко дают симметричные кетоны. Если кетонизации подвергают смесь кислот, то реакция протекает по уравнению (7). Все закономерности, установленные для реакции кетонизации жирных кислот, действуют и в данном случае. Фенилуксусная[11, 37, 59, 62, 98, 100, 113, 120–122], фенилпропионовая[11, 100, 105, 120, 122, 123], дифенилуксусная[124], дифенилпропионовая[124] и миндальная[118] кислоты, одни или в смеси с уксусной[98, 100, 118, 121, 124], пропионовой[37, 100, 118, 120, 123, 124], масляной[123, 124], изомасляной[123], изовалериановой[123], при пропускании над окисями тория[37, 100, 120, 122–124], циркония[11], алюминия[59, 124], титана[124], магния[121], железа[118], закисью марганца[62], Al_2O_3—ThO_2[98] дают соответствующие кетоны.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ И АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИКЕТОНОВ

Двухосновные жирные ω,ω-дикарбоновые кислоты имеют необходимые для реакции СООН-группы внутри одной молекулы; естественно, что внутримолекулярная кетонизация будет приводить к циклическому кетону, имеющему на один атом углерода меньше, чем исходные кислоты, т. е.:



$$\begin{array}{l}\ulcorner CH_2-COOH\\ (CH_2)_n\\ \llcorner CH_2-COOH\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}\ulcorner CH_2 \urcorner\\ (CH_2)_n \quad CO\\ \llcorner CH_2 \lrcorner\end{array} + CO_2 + H_2O \qquad (9)$$

Процесс имеет следующие особенности:

а) дикарбоновые кислоты — обычно твердые вещества, плавящиеся при температуре реакции; практически это не парофазный, а жидкофазный процесс;

б) реакция кетонизации может протекать и как межмолекулярная, однако в результате идет трудноконтролируемое образование ди- и поликетонов;

в) диапазон проведения реакции ограничен средними величинами *n*, так как при малых *n* невозможно замыкание цикла малых размеров, а при больших — СООН-группы оказываются настолько удаленными друг от друга, что вероятность внутримолекулярной циклизации весьма мала.

Применяя наиболее эффективные катализаторы кетонизации, такие, как ThO_2[125, 126], MnO[125], MgO[121, 127], и вводя кислоты в растворителе или без него, а также проводя реакцию в инертной к нагреванию жидкой среде[86], удалось превратить в соответствующие кетоны адипиновую[86, 121, 125, 127, 128], β-метиладипиновую[125, 126, 128] и пробковую[128] кислоты.

В 1954 и 1957 гг. были запатентованы[129, 130] способы получения дикетонов, заключающиеся в совместной кетонизации дикарбоновой и монокарбоновой кислот (свободных или взятых в виде эфиров) при 300—500 °С в присутствии ThO_2, ZrO_2, Fe_2O_3, $Ce_2(CO_3)_3$ и Fe без носителя, а также в присутствии нанесенных на пемзу окиси алюминия или силикагеля. Реакция идет следующим образом:

$$HOOC—(CH_2)_n—COOH + 2RCOOH \longrightarrow RCO(CH_2)_nCOR + 2CO_2 + 2H_2O \qquad (10)$$

Основными побочными продуктами являются циклический и алифатический симметричный кетоны.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ С ПОМОЩЬЮ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Накопленный материал в области каталитической кетонизации кислот позволяет сделать вывод о применимости процесса для получения альдегидов, если в реакцию вводить смесь кислот, одна из которых является муравьиной. Реакция протекает по уравнению:

$$RCOOH + HCOOH \longrightarrow RCHO + CO_2 + H_2O \tag{11}$$

Побочными жидкими продуктами являются кетон и формальдегид. Этот способ был реализован Сабатье и Мейлем[131] и является результатом объединения метода получения кетонов по Сквиббу[4] и метода Пириа[132], заключающегося в сухой перегонке смеси солей, одна из которых представляет соль муравьиной кислоты. Первым предложенным для этой цели катализатором была двуокись титана[131], однако вскоре выяснилось, что она быстро обугливается и теряет свою активность[125], причем регенерация путем прокаливания для нее неприемлема. Позднейшие наблюдения показали, что TiO_2 в ряде синтезов вообще неактивна[40], во всяком случае воспроизводимые результаты с ней получить трудно[133, 134]. Несколько более стабильные результаты, но меньшие выходы дает двуокись тория[14, 124, 131, 135]. Наибольшее распространение получила MnO, всегда дающая прекрасные и устойчивые результаты. Ее получают из нанесенных на пемзу углекислого марганца[125, 135–138] или гидроокиси марганца[139] путем разложения и активации (восстановления) парами CH_3OH[135–138], HCOOH[139] или без активации[86]. В отличие от кетонов, получение ненасыщенных альдегидов протекает легко[131, 135, 140–142], что указывает на необходимость получения ненасыщенных кетонов также в восстановительной среде[108]. Образование альдегида может протекать в условиях, когда симметричный кетон еще не образуется[131], однако это является скорее исключением, чем правилом. Для уяснения механизма реакции необходимо учесть:

а) способность катализаторов давать в ходе реакции соли органических кислот[20, 53], в том числе и формиаты[143] (за исключением TiO_2)[49]; б) возможность проведения реакции не только с HCOOH, но и с CH_2O[140]; в) одновременное с реакцией образования альдегидов разложение муравьиной кислоты по трем путям, дающим продукты, находящиеся, вероятно, в равновесии:

$$\begin{tikzcd}
CO + H_2O & & \\
& HCOOH \arrow[ul] \arrow[dl] \arrow[r] & H_2CO + H_2O + CO \arrow[d] \\
CO_2 + H_2 & & H_2 + CO
\end{tikzcd}$$

(12

г) более низкую по сравнению с другими солями карбоновых кислот температуру начала разложения формиатов[143]. На катализаторах ThO_2, MgO и, по-видимому, на MnO возможно разложение промежуточно образующейся смешанной соли карбоновой и муравьиной кислот или разложение аниона муравьиной кислоты с последующим восстановлением карбоновой кислоты до альдегида продуктами разложения ($HCHO$, CO, H_2). При этом выход альдегида должен зависеть от скорости разложения смешанной соли и муравьиной кислоты, а также от состава продуктов ее разложения. Увеличение выхода[131] альдегида с ростом алкильной цепи объясняется возрастающей трудностью образования симметричного кетона.

TiO_2, которая, как известно[49], вызывает поверхностно-каталитическую реакцию, катализирует только стадию дегидратации [уравнение (12)], и поэтому образование альдегида возможно или путем взаимодействия близко расположенных хемосорбированных молекул $RCOOH$ и $HCOOH$, или путем атаки хемосорбированной $RCOOH$ муравьиной кислотой из газовой фазы, или при взаимодействии $RCOOH$ с CO или с CH_2O.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СОЛЕЙ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Термическое разложение (сухая перегонка) солей карбоновых кислот является одной из известных с давних пор и широко используемой в препаративных целях реакцией органической химии. Исторически этот метод возник намного раньше каталитической кетонизации кислот; заслуга его открытия и выяснения стехиометрии реакции принадлежит Вильямсону[144, 173].

Если металл двухвалентен, его карбонат при температуре реакции не разлагается на MeO и CO_2 и разложению подвергается индивидуальная соль карбоновой кислоты, то уравнение реакции выражается следующим образом:

$$Me(RCOO)_2 \longrightarrow MeCO_3 + RCOR \qquad (13)$$

Нагревание смеси солей дает наряду с двумя симметричными один смешанный кетон. Нагревание смеси солей кислот, одна из которых является муравьиной, приводит к образованию альдегида.

Многочисленные данные, касающиеся разложения солей карбоновых кислот, можно найти у Херда[144], Ралстона[142] и Ломбарда[145].

Наиболее подробно было изучено разложение солей алифатических монокарбоновых и дикарбоновых кислот.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ, АРОМАТИЧЕСКИХ И ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Крениг[146] подробно изучил разложение ацетатов Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Cu, Pb, Mn при режиме повышающихся во время опыта температур: 200—500 °C. Выход ацетона (% указан в скобках) менялся в ряду: K (11,6) < Na (37,5) < Li (100) > Ba (89,0), Pb (87,0) > Ca (82,5) > Mg (75,9) > Mn (66,3). Ацетаты Li, Ba и Ca претерпевали разложение по уравнению (13), ацетат Pb по следующей схеме:

$$8(CH_3COO)_2Pb \longrightarrow 7CH_3COCH_3 + 8Pb + 11CO_2 + 3H_2O$$

(что приводило к снижению выхода ацетона), а ацетат Cu по уравнению:

$$2(CH_3COO)_2Cu \longrightarrow 2Cu + 3CH_3COOH + CO_2 + C$$

Это подтверждается отсутствием ацетона в продуктах реакции. Упрощенное представление[146] о влиянии на выход кетона только основности металла является, как видно из вышеприведенного ряда, неверным. Достоверность численных данных по выходам была позднее подтверждена[147–149]. Плохая теплопередача (неравномерное нагревание, перегрев) и большое время пребывания кетонов в высокотемпературной зоне реакции уменьшают выход кетона при разложении всех солей органических кислот. Теплопередача улучшается при добавлении индифферентных веществ (песок[150, 151], глина[150], окись[151, 152] и гидроокись кальция[152], углекислый кальций[149, 152] и уксуснокислый натрий[149, 153], плавящийся в условиях реакции) и проведении разложения в устойчивой к нагреванию жидкой среде (тетралин, додекан)[154]. Чтобы избежать разложения кетонов при температуре реакции (550—630 °C), осуществляется их быстрый вывод путем проведения реакции в токе азота[148, 151, 152, 155, 156], углекислого газа[149, 151, 152, 156], водяных паров[151, 152, 157] или в вакууме[158–160]. Применение воздуха[156] исключено, так как кислород способствует большому количеству побочных реакций.

Зависимость между выходом кетона и катионом соли органической кислоты определяется следующими факторами:

а) Если кислота превращается в соль и смесь далее подвергается разложению, то выход будет зависеть от степени превращения кислоты в соль; окислы металлов четвертой группы — типа SnO_2[161, 162], TiO_2[162]—, только в особых условиях образующие соли органических кислот, дают плохие результаты.

б) Соли Cu[144, 146] и Ag[144], легко отщепляющие металл с образованием кислоты, CO_2 и углерода, а также соли натрия[55, 144, 146, 147, 152, 153], калия[55, 146] и рубидия[55], ведущие наряду с кетонным и углеводородное расщепление, интенсивность которого сильно возрастает с температурой, не могут быть использованы для получения кетонов.

в) Чем ниже температура начала разложения соли органической кислоты и чем больше температурный коэффициент реакции кетонизации, тем ниже оптимальная температура реакции, тем меньше количество побочных продуктов и тем больше выход кетона. Отсюда наиболее благоприятными являются катионы магния[158, 161–165], марганца[158, 162, 163], лития[55, 146, 147], тория[53, 145, 162], затем щелочноземельных металлов[158, 166–169] и свинца[170, 171]. При одном и том же катионе увеличение алкильной цепи приводит к уменьшению выхода кетона[172]. В случае разложения смеси солей оказывается[172], что чем больше разница в длине алкильной цепи, тем меньше относительное содержание в смеси смешанного кетона и тем больше относительное содержание более высокомолекулярного симметричного кетона. Однако при получении метилалкилкетонов[159] состава $C_nH_{2n-1}COCH_3$, начиная с $n=13$ до $n=18$, выход практически не меняется. Как указывает Вейганд[2], применительно к получению жирноароматических кетонов типа ацетилтолуола способ является наиболее простым и экономически выгодным, хотя выход и составляет 25%. Это связано с доступностью кислот и невозможностью получения желаемых кетонов по Фриделю-Крафтсу. Отметим, что и в настоящее время в США продукты сухой перегонки дерева после обработки $Ca(OH)_2$ подвергаются кетонизации термическим разложением[174]. Образование бензофенона при сухой перегонке только таких солей, как бензойнокислые литий[147] и кальций[144, 167], подтверждается образованием бензофенона при кетонизации бензойной кислоты над $CaCO_3$ и Li_2CO_3.

Распространение метода сухой перегонки на получение альдегидов достигается простой заменой одной из двух солей кислот солью муравьиной кислоты[175–177] (последняя берется в соотношении 3:1). Таким путем можно получить альдегиды вплоть до октадеканаля[177].

Жидкий или твердый растительный материал, а также жидкие продукты, получающиеся при обугливании древесины, превращаются в ценную смесь продуктов, содержащую кетоны, путем обработки $Ba(OH)_2$[178], $Ca(OH)_2$[179, 180], CaO[181], Na_2CO_3[181] или $NaOH$[179, 180] с последующим высушиванием и термическим разложением (500—600 °С) образующихся солей органических кислот[178, 181]. По данным В. Н. Козлова и В. Б. Смоленского[183], продукты нейтрализации жидких остатков углежжения древесины, обычно идущие в отброс в виде шлама, дают 25—35% кетоновых масел.

При внесении окисла или карбоната металла в нагретую до высокой температуры высокомолекулярную кислоту происходит вспенивание[184] из-за автокаталитического характера разложения[162] образующейся соли. Вспенивание является серьезным препятствием при проведении процесса. С целью его устранения был предпринят целый ряд исследований[161—163, 184, 185], в результате которых было показано, что хотя интенсивность вспенивания и связана со скоростью разложения соли, увеличивающейся после некоторого индукционного периода, однако ее можно уменьшить, внося окись металла такими небольшими порциями[165], которые позволяют все же поддерживать достаточную скорость разложения. К аналогичному результату приводит также применение менее активных катализаторов[162] или добавление ликвидирующих вспенивание мыл[163] (соли Zn, Mg, Cu, Al, Pb).

Жесткие условия процесса сухой перегонки солей, по-видимому, исключают образование ненасыщенных кетонов, однако при понижении температуры до 90—170 °C и применении вакуума (15—20 *мм рт. ст.*) удалось получить олеон[186] и ундеценилкетон[18]. Последний можно получить также из свинцовой соли ундециленовой кислоты при более высокой температуре за счет того, что реакция протекает не в твердой фазе, а в расплаве.

Как правило, перед проведением разложения соли рекомендуется тщательно сушить[156, 171, 173, 187], однако имеются указания[142] на то, что следы воды понижают температуру разложения и уменьшают количество побочных реакций.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

При наличии двух карбоксильных групп в одной молекуле кислоты может протекать не межмолекулярная, а внутримолекулярная кетонизация, при этом происходит замыкание цикла с образованием соответствующего кетона (см. выше стр. 142). Сухая перегонка солей дикарбоновых кислот с целью получения циклических кетонов значительно более распространена, чем кетонизация свободных кислот в присутствии катализаторов. Некоторые данные по этому вопросу собраны у Ралстона[142], Херда[144], Ломбарда[145], Вейганда[173].

Кетонизации можно подвергнуть соли лишь тех кислот, у которых n в уравнении (9) равно или больше 4, т. е. начиная с адипиновой кислоты[188]. Следовательно, первым циклическим кетоном, который можно получить таким образом, является циклопентанон и его производные. Вислиценус[189] получил циклопентанон разложением кальциевой соли адипиновой кислоты. Как правило, сухой перегонке подвергают не соль кислоты, а кислоту, смешанную с 0,05—15%[190–193] (от теории, в расчете на полное превращение кислоты в соль) BaO[193], $Ba(OH)_2$[190–192], $Ca(OH)_2$[194], $Th(OH)_4$[192]. Фактически процесс представляет собой модификацию каталитического способа. За несколько часов при температуре ниже температуры кипения адипиновой кислоты, но выше температуры кипения циклопентанона последний получают с выходом 70—90%. Если исходить из солей, выход кетона не превышает 50%[188]. Аналогичным способом получен α,α-диметилциклопентанон[194]. Меньшие выходы кетона при разложении солей по сравнению с перегонкой свободной кислоты в присутствии окисного катализатора связаны, вероятно, с худшими условиями теплоотвода. Действительно, в первом случае протекает твердофазная реакция, а во втором — образующаяся соль разлагается в расплаве кислоты (например, температура плавления адипиновой кислоты 153 °C), т. е. в жидкой фазе.

Пимелиновокислый Ca[188] легко дает циклогексанон, но, в отличие от адипината, с выходом, меньшим, чем из соли Th. На основе замещенных пимелиновых кислот были легко получены β- и γ-метилциклогексаноны[195], диметил- и триметилпроизводные циклогексанона[196, 197]. Кислоты предварительно превращают в соли Ca[198] или Th[197] или перегоняют над CaO[195], $Ca(OH)_2$[195] или $BaCO_3$[196].

При получении циклогептанона соли Th, а также Ce[188] дают во всех случаях лучшие выходы, чем остальные соли в ряду Th, Ce > Ca[198, 199] > Pb[199] > Al[200].

Попытка улучшить теплообмен введением металлической меди[199] приводит лишь к снижению выхода за счет декарбоксилирования.

Окись тория[201], полученная прокаливанием $Th(NO_3)_4$, менее активна, а полученная разложением $Th(C_2O_4)_2$ вообще не активна в реакции кетонизации пробковой кислоты. Однако после обработки катализатора основаниями[201] (NH_3, амины, гидроокиси или окиси щелочных и щелочноземельных металлов) можно достичь выхода 59—68%. 1,1,6-Триметилциклогептанон-4 легко образуется из Th-соли триметилзамещенной пробковой кислоты[202].

Циклооктанон синтезируют разложением сухой Th-соли азелаиновой кислоты[200, 203], которую получают из Na-соли. При применении других катионов выход уменьшается в ряду[198, 203] Th(18), Ca(10), Ce^{III}(10) > Zr(2), Pb(2). Медные опилки[203] повышают выход для соли Th с 18 до 25%. Небольшие количества циклогексанона образуются вследствие превращения азелаиновой кислоты в пимелиновую и ее последующей циклизации.

Циклононанон — продукт сухой перегонки кальциевой[204, 205] или ториевой[188] солей себациновой кислоты — получается по общей закономерности с еще меньшими выходами[205] (1—2%).

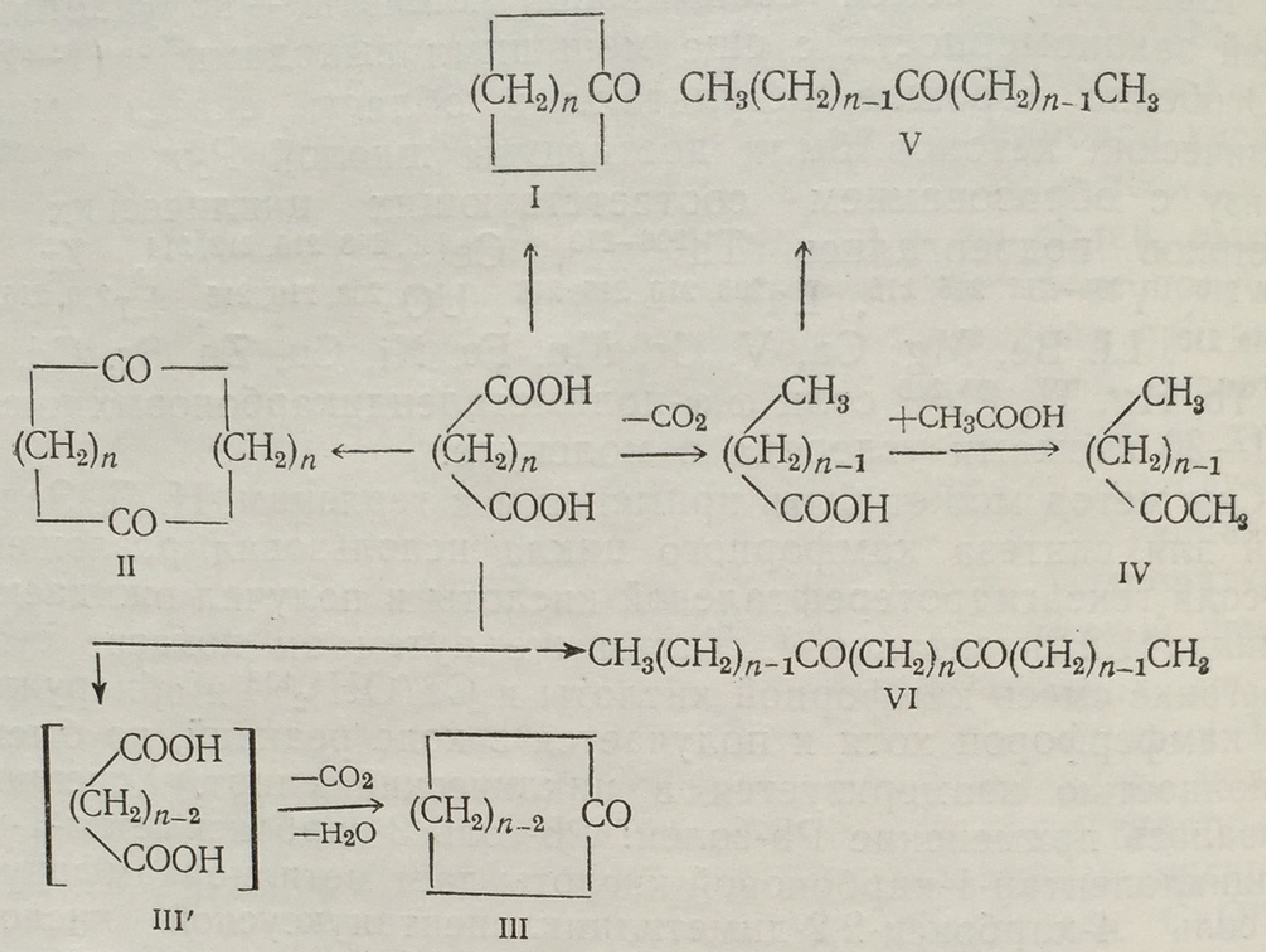
Особенно хорошие результаты в области синтеза макроциклических кетонов были достигнуты школой Ружички. Термолизу с образованием соответствующих циклических монокетонов подвергались Th[206—213], Ce[206, 208, 210, 212, 214], Zr, Al, Ti[208, 210], Y[208—211, 215, 216], La[208, 210, 215, 216], UO_2[208, 210, 215], Er[210, 215, 216], Dy[210, 216], Li, Be, Mg, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Cs, Ba, Yb, Hg, Tl, Pb[210] соли ω,ω-полиметилендикарбоновых кислот с 11—30 атомами углерода в молекуле.

Сам метод может быть применен и к терпенам. Н. Д. Зелинский для синтеза камфорного цикла использовал разложение Ba-соли гексагидротерефталевой кислоты и получил ожидаемый бицикло-[1,2,2]-гептанон[217]. Таким же путем он подверг сухой перегонке смесь камфорной кислоты и $Ca(OH)_2$[218] и обнаружил, что камферфорон хотя и получается в ходе реакций, но быстро и полностью изомеризуется в циклический спирт. Успешным оказалось применение Pb-солей: Pb-соль 3-карбоксиметил-1-метилциклопентан-1-карбоновой кислоты дает метилноркамфору[219], Pb-соль 4-карбокси-2,2-диметилциклопентануксусной кислоты дает ±β-фенхокамфорон, а из Pb-соли 2,2,4-триметилциклопентануксусной кислоты получают ±изофенхон[220].

Ружичка с сотр.[221], подвергая сухой перегонке Ce-соли арилметилендикарбоновых кислот, показал, что *п*-замещенные кислоты не способны, а *м*-замещенные способны кетонизироваться, давая *м*-фениленполиметиленовый цикл. Экспериментальному искусству и интуиции Ружички и сотр. мы обязаны получением ненасыщенных циклических монокетонов[222—224]. Для их получения применялись соли Y[223, 224], UO_2[222], Ce[223] или металлов с атомным номером 59—72[222], вакуум и температура порядка 300—500 °C. Таким путем кетонизируют ненасыщенные кислоты с 9—19 атомами углерода в молекуле. Двойная связь в α-, β-положении по отношению к карбоксильной группе мешает образованию циклического кетона (преимущественно отщепляется CH_3COOH, которая подвергается совместной кетонизации с исходной кислотой), а двойная связь в середине цепи не влияет на реакцию.

Кетонизация дикарбоновой кислоты в присутствии карбоната свинца представляет одну из необходимых стадий в синтезе эстрона[225, 226] (образование пентаметиленового цикла).

Образование циклических монокетонов при пиролизе солей дикарбоновых кислот не является единственной реакцией, как это и показывают величины выходов. Ружичка с сотр. дают следующую схему превращения[145, 227—230] при пиролизе:



В итоге — как следствие мономолекулярных и бимолекулярных реакций конденсации — должно получиться шесть кетонов. Циклический кетон I является нормальным продуктом внутримолекулярной реакции. Циклический дикетон II получается путем взаимодействия двух молекул исходной кислоты. Выделенный Ружичкой кетон III мог бы являться продуктом циклизации дикарбоновой кислоты III′, механизм образования которой из исходной кислоты или ее соли до сих пор остается неясным.

Образование жирного метилкетона IV требует монодекарбоксилирования исходной дикарбоновой кислоты и последующей реакции с CH_3COOH (последняя может, очевидно, образоваться при разложении исходной дикарбоновой кислоты); если во взаимодействие вступают две молекулы продукта монодекарбоксилирования, образуется кетон V. Наконец, для образования дикетона VI нужны две молекулы кислоты — продукта монодекарбоксилирования и одна молекула исходной кислоты. Несомненно, что в реакции получаются все шесть кетонов, хотя и не все из них удалось выделить. Однако это является следствием малых выходов и несовершенства методов разделения. Для доказательства предложенной схемы было показано, что пробковая кислота дает энантовую кислоту[201], из Се-соли 1-тетрадецен-1,14-дикарбоновой кислоты образуется метилдодецилкетон[223], из Th-соли 1,14-дикарбокситетрадекана получают соединения I, II, IV и V ($n=14$)[227], Th-соль азелаиновой кислоты дает соединения I, II, III, IV, VI ($n=7$)[227, 229], Y-соль 1,9-нонандикарбоновой кислоты — I, II и IV ($n=9$)[228], Y-соль 1,10-декандикарбоновой кислоты — I и II ($n=10$)[228], Th-соль себациновой кислоты — I, III, IV ($n=8$)[229] и, наконец, Y-соли брассиловой кислоты, додекан 1,10-дикарбоновой кислоты, тридекан 1,13-дикарбоновой кислоты и пентадекан 1,15-дикарбоновой кислоты дают как соединения I, так и соединения II (соответственно $n=11$, 12, 13, 14)[230]. Из-за протекания процесса сухой перегонки в твердой фазе или в расплаве бимолекулярная реакция может с успехом конкурировать с мономолекулярной реакцией. Общие закономерности циклизации, в частности конкуренция межмолекулярной и внутримолекулярной реакций, подробно рассмотрены в недавно появившемся обзоре Я. Л. Гольдфарба и Л. И. Беленького[231]. Кратко обобщая, можно сделать вывод[231, 232] об увеличении вероятности внутримолекулярной реакции за счет сильного разбавления каким-либо высококипящим растворителем или вследствие удаления циклического мономера из смеси, если рассматривать процесс как ряд обратимых стадий, в ходе которых устанавливается равновесие между циклическим мономерным кетоном, линейным полимерным кетоном типа —RCO(RCO)nRCO— и различными поликетондикарбоновыми кислотами. По мнению Карозерса[232], реакция сводится к деполимеризации поликетона, а по схеме Ружички[210, 233] к разрушению поликетондикарбоновых кислот. Наиболее спорным является второй факт, так как допущение существования равновесия является лишь кажущимся удобным приемом, который на самом деле подменяет истинный механизм реакции многостадийной умозрительной схемой.

Отвлекаясь от влияния природы катиона на разложение солей дикарбоновых кислот, обсудим изменение выходов в зависимости от размеров цикла. Общие закономерности циклизации позволяют решить этот вопрос со всеми теми допущениями, которые принимают при рассмотрении физических свойств моноциклических систем. Как заметил Ружичка[233, 234], выход циклического монокетона максимален при $n=5$, затем уменьшается до $n=10$, далее возрастает до $n=16$ и затем падает. По его мнению, такая закономерность является следствием конкуренции двух факторов: а) удаленности карбоксильных групп друг от друга, т. е. чем больше длина цепи, тем меньше вероятность циклизации, и б) байеровского напряжения в цикле, которое сказывается при $n<5$. Однако, рассматривая данные по плотности и молекулярному объему циклических монокетонов, Ружичка пришел к выводу[233–235], что нужно учитывать еще один важный фактор, а именно, пространство внутри цикла, необходимое для размещения атомов водорода. В зародыше мы находим здесь все те представления, которые в дальнейшем позволили объяснить закономерности циклизации. Кратко можно суммировать эти закономерности следующим образом.

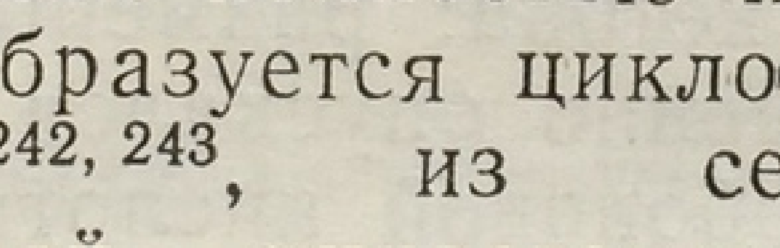
1) Выход кетона зависит от напряжения в цикле[236], которое складывается из байеровского и конформационного напряжения; чем больше напряжение в цикле, тем меньше выход кетона. Байеровское напряжение обусловлено отклонением валентного угла от энергетически оптимального. Конформационное напряжение вызвано отталкивающим взаимодействием непосредственно несвязанных атомов молекулы. Оба типа напряжения тесно связаны между собой, поэтому молекула принимает конфигурацию, наиболее выгодную с точки зрения обоих типов напряжений. Байеровское напряжение отсутствует в циклогексаноне и в больших циклах ($n>12$); оно особенно сильно в малых циклах ($n=3$—4). Последнее обстоятельство является причиной невозможности получения циклопропанона и циклобутанона при сухой перегонке солей кислот. Кон[237] пытался циклизовать гем-замещенные глутаровые кислоты, в которых угол С—С—С уменьшен за счет объемистых заместителей, однако ему удалось получить лишь продукты разложения. Возникновение кетона представляется сомнительным; в лучшем случае можно говорить о переходном состоянии, от которого можно было бы перейти к кетону при отсутствии напряжения. В циклах средней величины и в пятичленном цикле особенно большую роль играет конформационное напряжение, поскольку внутреннее пространство недостаточно, чтобы вместить все квазиаксиальные атомы при сохранении наиболее выгодной конформации цикла[231]. Конформационное напряжение является основной причиной минимальных выходов кетонов со средними циклами. Наибольшее конформационное напряжение[238], а следовательно, и наименьший выход наблюдается у циклодеканона.

2) Выход кетона зависит от вероятности возникновения благоприятной для циклизации «свернутой» формы цепи со сближенными функциональными группами[231]. Очевидно, что увеличение длины цепи будет уменьшать выход кетона. Введение заместителей в цепь приводит к благоприятной для образования цикла[239] форме цепей и, вероятно, повышает[188, 189, 194, 240] выход кетона.

Последнее обстоятельство особенно хорошо иллюстрируется получением кетонов из ангидридов кислот. Однако к этому заключению нужно подходить с осторожностью, т. к. при наличии α- или β-заместителей образование кетона в некоторых случаях становится невозможным[211].

Итак, данные, полученные Ружичкой и другими авторами, объясняются следующим образом. Малые циклы нельзя получить вообще из-за сильного байеровского напряжения в цикле. Обычные циклы образуются с максимальными выходами, так как напряжения в них малы или вообще отсутствуют, а карбоксильные группы находятся в благоприятном для циклизации положении. Для средних циклов выход минимален из-за сильного конформационного напряжения и большого расстояния между карбоксильными группами. В больших циклах, по мере уменьшения конформационного напряжения, выход увеличивается, но все сильнее начинает сказываться удаленность карбоксильных групп. Все это приводит к прохождению выхода циклических кетонов через максимум. При отсутствии напряжения любой фактор, облегчающий сближение карбоксильных групп, способствует кетонизации. По-видимому, термическое разложение дикарбоновых кислот в присутствии любой поверхности (не обязательно катализатора), приводящее к образованию кетона, связано с благоприятной ориентацией. Этому способствует самоциклизация дикарбоновых кислот через водородную связь[241]. Роль поверхности могут выполнять стенки[242, 243] стеклянного сосуда, в котором проводится реакция, а также различные металлы[244] типа Fe (в последнем случае реакция может быть частично или полностью каталитической). Так, из адипиновой кислоты образуется циклопентанон[242, 243], из пробковой — циклогептанон[242, 243], из себациновой — циклононанон[242, 243], из пимелиновой — циклогексанон[243], из азелаиновой — циклооктанон[243], из гидрокоричной-ортокарбоновой кислоты — гидриндон[144], из тетрадекан-1,14-дикарбоновой кислоты—циклопентадеканон[144]. Одинаковые выходы, получаемые при термическом[243] и каталитическом[193] синтезе циклопентанона, служат основанием[243] для отрицания роли катализатора в реакции.

Штоль и Рувэ[210] на примере разложения солей ω,ω-тетрадекандикарбоновой кислоты подробно изучили влияние способа приготовления соли, примесей, характера разложения и природы катиона на выход циклопентадеканона. Как выяснилось, способ приготовления соли, а также характер и количество вводимых примесей (NO_3^-, CH_3COO^-) практически не влияют на реакцию. Основываясь на том, что образование цикла предполагает сближение двух концов цепи и что для образования кетона необходимо присутствие иона металла, авторы пришли к выводу о промежуточном образовании циклической соли:

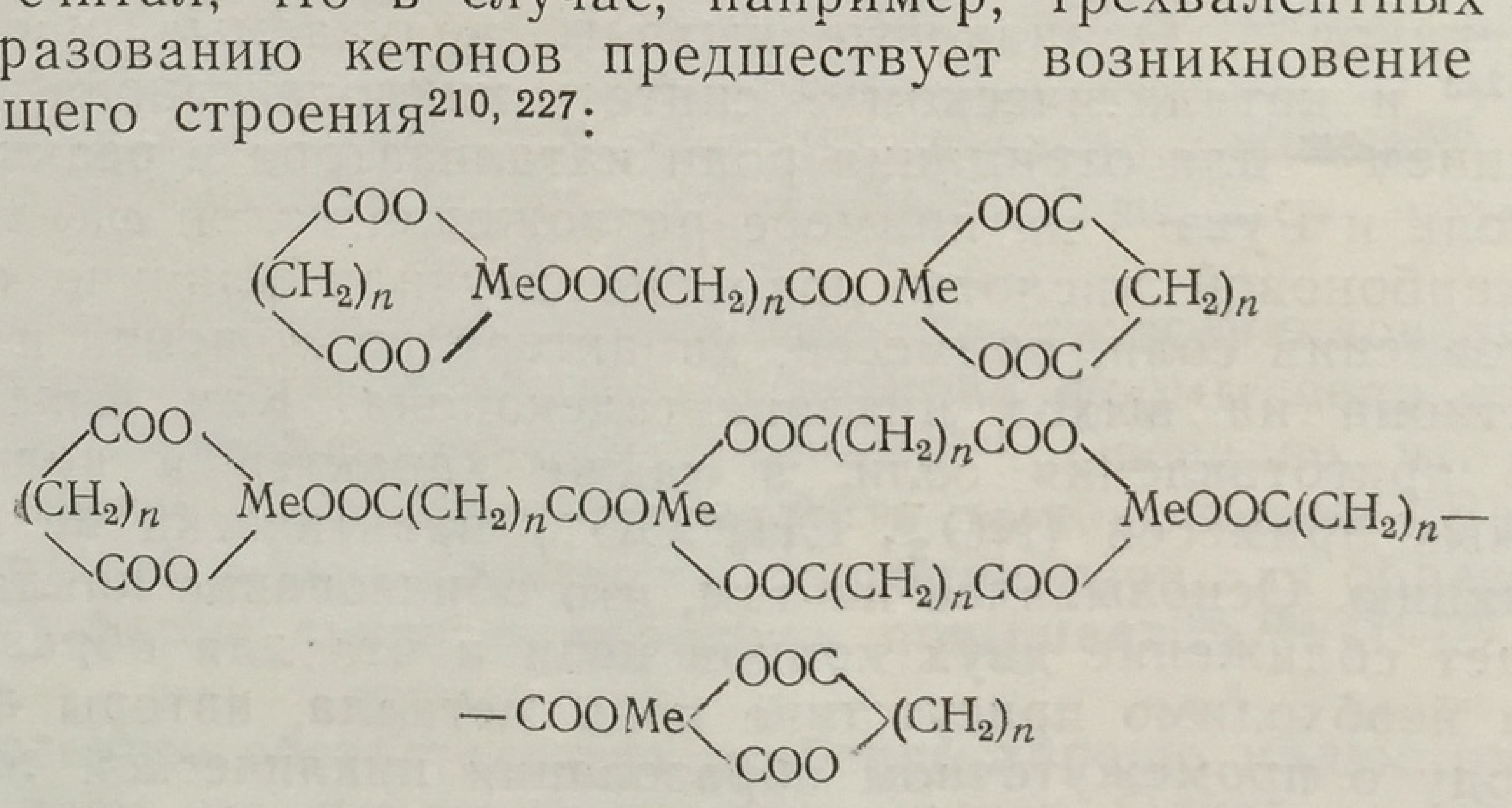


$$(CH_2)_n\begin{cases} COO^- \\ COO^- \end{cases}\!\!>Me^{+++}$$

Поскольку выход кетона одинаков в начале и конце реакции, а количество солей кетокислот типа $\{OOC[(CH_2)_{14}CO]_n(CH_2)_{14}COO\}_3Cl_2$ больше в конце, чем в начале реакции, образование циклического кетона не обусловлено деполимеризацией этих кислот.

Роль металла сводится к выполнению двух функций. С одной стороны, он должен удерживать концы цепи, чтобы тепловое движение активировало преимущественно ее середину. Для выполнения этого условия необходимо наличие гомеополярной связи. С другой стороны, металл должен облегчать последовательное превращение дикарбоновой кислоты в циклическую соль, затем в кетон, CO_2 и окись металла. Проведение этой реакции в общем случае облегчается металлами, образующими сильно полярные связи. Максимальные выходы должны давать металлы, занимающие промежуточное положение, например, такие, как Y (4,0%), Zr (1,5%), La (2,6%), Ce (5,5%), Dy (2,5%), Er (3,6%), Yb (2,4%), Th (1,6%), UO_2 (1,9%), что приближенно имеет место и фактически. Отметим, что максимальные выходы дают трехвалентные металлы и что все они характеризуются одинаковым строением двух внешних электронных слоев (2,9).

До сих пор молчаливо предполагалось, что только два фактора влияют на выход кетона: размеры цикла и природа катиона. При этом совершенно опускался вопрос о возможности образования соли дикарбоновой кислоты в ходе реакции разложения или до нее. Такая возможность тесно связана со строением соли дикарбоновой кислоты, подвергаемой пиролизу. Ружичка считал, что в случае, например, трехвалентных металлов образованию кетонов предшествует возникновение солей следующего строения[210, 227]:



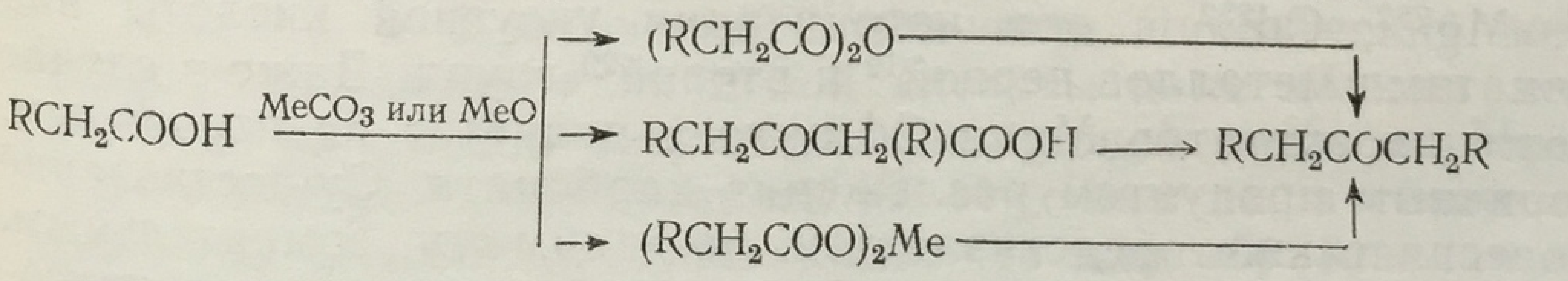
$\{OOC[(CH_2)_nCO]_y(CH_2)_nCOO\}_3Me_2$

Действительно, закономерности кетонизации можно объяснить при допущении существования аналогичных солей. Однако неясно, почему сами выходы по мере увеличения длины цепи падают до десятых долей процента, т. е. из 1000 молекул только одна превращается в кетон. Нет ли здесь иных причин, помимо вышеуказанных? Работы Пако с сотр.[245, 246] показали, что при получении солей алифатических дикарбоновых кислот уже при концентрации 10^{-4}—$5\cdot10^{-2}$ *моль/л* образуются не циклические, а линейные соединения состава $HOOC[(CH_2)_nCOOMeCOO]_y-(CH_2)_nCOOH$, имеющие на концах свободные карбоксильные группы ($Me = Mg$, Cd, Pb). Степень поликонденсации y для себацинатов Mg равна 31, Cd — 13, Pb — 26. Выход поликонденсата растет с повышением концентрации исходных растворов, с ростом атомного веса металла и с увеличением длины углеводородной цепи. Ниже предельных концентраций протекает не межмолекулярная, а, по-видимому, внутримолекулярная реакция с образованием циклической соли. Так как для образования циклического кетона необходимо предварительное образование циклической соли, естественно, что чем сильнее тенденция к образованию линейного соединения, тем меньше будет выход циклического кетона. Поскольку даже при большом разбавлении такая тенденция к образованию линейного соединения все еще велика, макроциклические кетоны при синтезе их путем пиролиза солей тяжелых металлов и высших двухосновных кислот получаются с плохими выходами. Однако циклическое строение Mn-солей дикарбоновых кислот не подвергается сомнению[247].

В заключение этого раздела отметим, что отсутствие точных и проверенных данных по строению солей дикарбоновых кислот, в частности данных рентгеноструктурного анализа, затрудняет возможность объяснения механизма их разложения.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ КЕТОНИЗАЦИИ

Выяснение механизма реакции кетонизации сводилось по существу к определению стадийности процесса и элементарного механизма каждой отдельной стадии. До настоящего времени предложены три направления реакции кетонизации



(14)

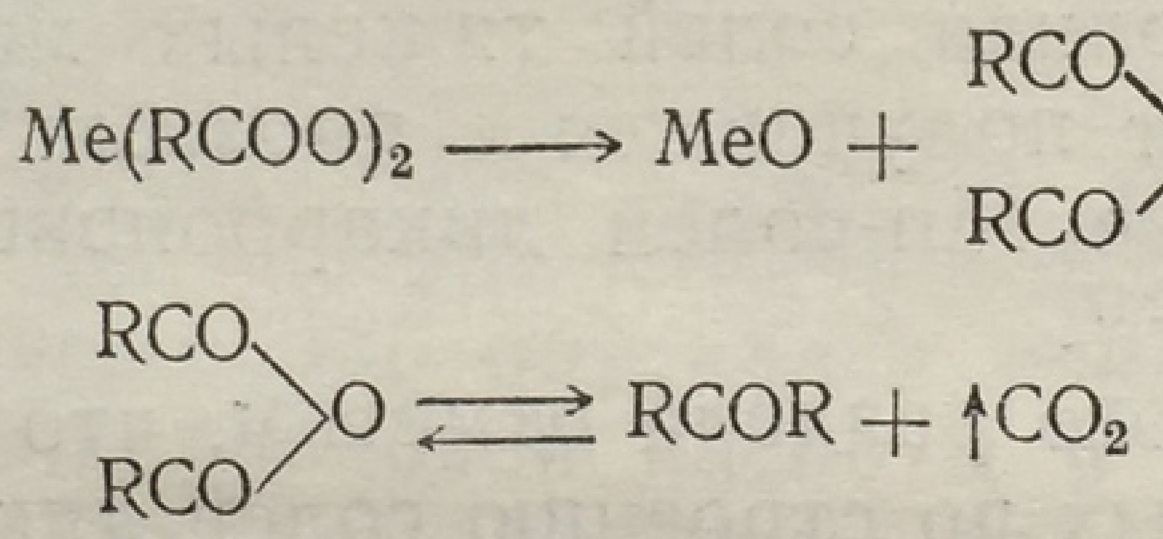
(15)

(16)

Направление (14) предусматривает промежуточное образование ангидрида, направление (15) — β-кетокислоты, а направление (16) — промежуточное образование соли. Последующее разложение всех трех промежуточных продуктов приводит к образованию одного и того же кетона. Те же схемы реакции приложимы и в том случае, если конечным продуктом является альдегид или смешанный кетон. Превращение кислоты в ангидрид может протекать или непосредственно, или через соль органической кислоты.

Расчеты[19, 248], приведенные для уксусной кислоты, показывают, что реакция образования ангидрида термодинамически менее вероятна, чем реакция кетонного расщепления кислоты и даже чем образование кетона через соль. Термодинамические расчеты А. Богомолова и В. Шиманского[249] неверны, так как для кислоты и кетона принималось жидкое агрегатное состояние, в то время как реакция протекает в паровой фазе.

Сандеран[34, 35], предположив, что кетонизация осуществляется по направлению (14), получил ацетон, пропуская уксусный ангидрид над Al_2O_3. Бамбергер[250], а также Дозио и Левкадитис[251] высказали мысль, что соли органических кислот, подобно неорганическим солям, разлагаются на окислы металлов и ангидриды кислот, а последние дают кетон в равновесном процессе, сильно сдвинутом влево. Образование больших количеств кетона объясняется сдвигом равновесия за счет удаления CO_2 из зоны реакции:



$$Me(RCOO)_2 \longrightarrow MeO + (RCO)_2O$$

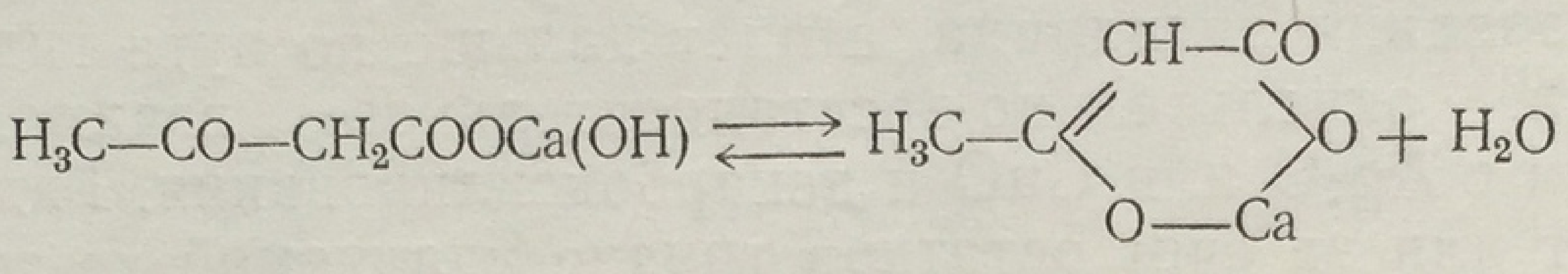
$$(RCO)_2O \rightleftarrows RCOR + \uparrow CO_2$$

Таким образом, неизбежными спутниками процесса должны быть окисел металла (при условии, что скорость его карбонизации не слишком высока), а также кислота, образующаяся вследствие гидратации ангидрида (об источниках воды см. стр. 157). Наличие кислоты в продуктах сухой перегонки солей органических кислот является обычным, и сторонники «ангидридной» схемы кетонизации часто приводят этот довод. Однако рентгенографические исследования не привели к обнаружению окисла металла при изучении кинетики разложения ацетатов Ca[248], Mg[252], Cd[252] и при кетонизации уксусной кислоты над карбонатами металлов первой[19] и второй[20] групп. Даже в случае разложения ацетатов Mg и Cd окисел является не первичным, а вторичным продуктом разложения карбоната. Существование равновесия также представляется, по-видимому, сомнительным, так как в многочисленных работах была показана независимость выходов кетона от природы пропускаемого газа (например, CO_2 или N_2). Более того, Крениг[146] и Друзен[253] указали, что введение водяного пара в систему не уменьшает выход ацетона при термическом разложении солей, это было бы невозможно при существовании равновесия.

М. М. Шемякин и сотр.[182, 254–258] показали, что разложение Ag- и Cu-солей алифатических и ароматических кислот дает сложную смесь продуктов, из которой можно выделить ангидрид или кислоту. Процесс почти никогда не останавливается на стадии образования ангидрида, а идет дальше по пути гидратации ангидрида, окислительно-восстановительного взаимодействия ангидрида с Ag_2O или CuO и декарбоксилирования. Гидратация протекает или за счет остатков трудно удаляемой из соли кристаллизационной воды, или за счет воды, образующейся при глубокой деструкции соли. Декарбоксилированию могут подвергаться и ангидрид, и кислота, и соль. Характерно, что ангидрид органической кислоты в присутствии Ag_2O и CuO дает те же продукты, что и соль. В продуктах разложения солей Ag и Cu отсутствуют кетоны, и поэтому промежуточное образование ангидрида в данном случае невозможно. Последнее обстоятельство подтверждается отсутствием ангидрида в продуктах термического разложения кальциевых солей в условиях, когда кетоны образуются с хорошими выходами. Прямые определения скорости разложения $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH на ThO_2[53] показывают, что направление (14), по-видимому, маловероятно; уксусный ангидрид гидратируется до уксусной кислоты или дает иные, чем ацетон, продукты, например кетен, и при этом резко снижается активность катализатора. Попытки выделить ангидрид из промежуточных продуктов отражают желание представить процесс кетонизации постадийно с последовательным образованием в первой стадии — воды, во второй — CO_2 и кетона. Такая последовательность является реальной. Возможно, что имеющая иногда место легкая самокетонизация без катализатора отражает именно этот случай, когда вначале под воздействием следов кислоты происходит дегидратация, а затем термическая кетонизация ангидрида. Таков, вероятно, механизм кетонизации 4-(1′-метил-1-циклогексилэтил)-пимелиновой кислоты[259] и термического разложения свободных дикарбоновых кислот.

Фармер и Красовский[260] получили циклический кетон из β,β,β′,β′-тетраметиладипиновой кислоты и не смогли получить таковой из α,α,α′,α′-тетраметиладипиновой кислоты. Нейенхоффер и Пашке[261], основываясь на этих опытах, а также на собственных данных, предположили, что для образования кетонов необходим водород в α-положении к карбоксилу [направление (15)]. Действительно, кислоты, у которых карбоксильная группа стоит при третичном атоме углерода, как, например, триметилуксусная кислота[260, 262], как правило, не дают кетонов.

Нейенхоффер и Пашке полагают, что на каждой стадии реакции достигается равновесие, и что выход кетона зависит от возможности сдвига равновесия в сторону образования кетона, а также от интенсивности побочной реакции перехода от нормальной формы основной соли β-кетокислоты в нейтральную енолкарбоновокислую соль с отщеплением воды:



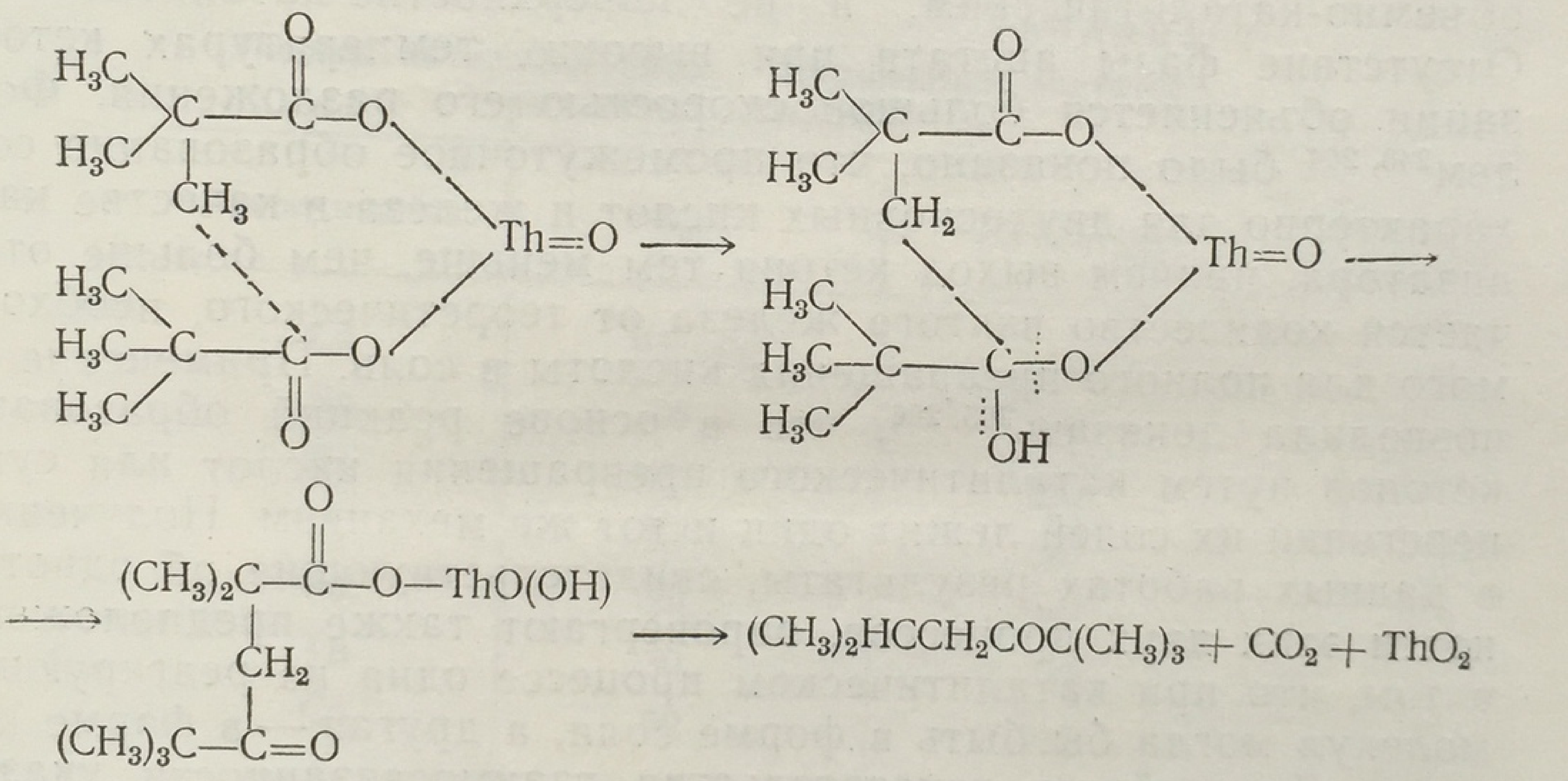
$$H_3C{-}CO{-}CH_2COOCa(OH) \rightleftarrows H_3C{-}C\overset{CH{-}CO}{\underset{O{-}Ca}{\quad}}O + H_2O$$

Вода или избыток кислоты способствует сдвигу равновесия влево и протеканию основной реакции. Добавки BaO, наоборот, обезвоживают систему, в результате чего из адипината Ba вообще получают не циклопентанон, а только циклопентен как следствие распада циклической соли. Однако отсутствие обмена углерода в ходе реакции между адипинатом и карбонатом бария исключает возможность существования равновесия между адипинатом бария, солью β-кетокислоты, циклопентаном и $BaCO_3$.

Химизм реакции образования β-кетокислоты представляется следующим образом[162]:

$$\begin{tikzcd}
(RCH_2COO)_2Mg \arrow[d, shift right, "\text{а}"'] & \\
RCH_2COCH(R)COOMg(OH) \arrow[u, shift right] \arrow[r, "\text{д}"] \arrow[d, "\text{б}"', "RCH_2COOH"] & (RCH_2)_2CO + MgO + CO_2 \\
H_2O + RCH_2COCH(R)COOMgOCOCH_2R \arrow[d, "\text{в}"', "RCH_2COOH"] & \\
Mg(RCH_2COO)_2 + RCH_2COCH(R)COOH \arrow[r, "\text{г}"] & (RCH_2)_2CO + CO_2
\end{tikzcd}$$

Косвенное доказательство промежуточного образования β-кетокислоты было получено путем сравнения на различных стадиях реакции экспериментально определенных и рассчитанных из объема CO_2 количеств кислоты или соли. Реакции *б* и *в* — реакции кислотно-основного взаимодействия — вероятно, идут быстро. Реакции *г* и *д* идут быстро и при низких температурах. Таким образом, стадией, определяющей скорость реакции, может быть только реакция *а* — образование соли β-кетокислоты. Считают, что автокаталитический характер разложения нормальной соли является следствием катализирующего влияния MgO на образование соли β-кетокислоты. В 1950 г. группой американских ученых[263] было показано, что: 1) кислоты, не имеющие α-водородов, могут декарбоксилироваться с образованием кетонов, причем реакция протекает при β-углеродном атоме и приводит к несимметричному кетону; 2) при кетонном декарбоксилировании кислот, имеющих и α-, и β-водороды, реакция может протекать как при α-, так и при β-углеродных атомах, однако преимущественно реакция протекает при α-углеродном атоме. Из этой работы вытекает, что существенным для реакции является не наличие α- или β-атомов водорода, а стерические препятствия. Так, Th-соль триметилуксусной кислоты может разлагаться следующим образом:



Серьезным возражением против направления (15) является образование кетонов из ароматических кислот, однако и в этом случае можно предположить участие атома водорода фенильного кольца. Прямым доказательством подобного механизма были бы опыты, подтверждающие перемещение водорода (метка дейтерием) из метильной или фенильной групп. При рентгенографическом исследовании продуктов разложения ацетатов металлов и отработанных катализаторов кетонизации кислот линии, характерные для солей кетокислот[18–20, 55, 248], не были обнаружены.

Направление (16), учитывающее промежуточное образование соли органической кислоты, уже обсуждалось при выяснении возможности замены периодического способа получения кетонов непрерывным каталитическим способом[4–7]. Было показано[8, 11], что при сравнительно низких температурах, когда интенсивность реакции мала, при пропускании кислот над катализаторами (CdO, ZnO, $ZnCO_3$) образуются, по-видимому, соли кислот, быстро разлагающиеся при повышении температуры. Подробное рентгенографическое и термогравиметрическое исследование[18–20, 55, 248] отработанных в процессе реакции кетонизации CH_3COOH катализаторов-карбонатов металлов I и II групп и окислов металлов II группы показало присутствие ацетата во всех случаях, однако не при очень высоких температурах. Существенно, что нижний температурный предел реакции определяется температурой начала разложения соответствующих ацетатов. Это исключает предположение о том, что образование солей кислот является побочным процессом. Образование ацетата протекает во всем объеме (массе) катализатора, а не только на поверхности, и, следовательно, сам процесс является объемно-каталитическим, а не поверхностно-каталитическим. Отсутствие фазы ацетата при высоких температурах кетонизации объясняется большой скоростью его разложения. Фогелем[243, 264] было показано, что промежуточное образование соли характерно для двухосновных кислот и железа в качестве катализатора, причем выход кетона тем меньше, чем больше отличается количество взятого железа от теоретического, необходимого для полного превращения кислоты в соль. Применение C^{14} позволило доказать[265, 266], что в основе реакций образования кетонов путем каталитического превращения кислот или сухой перегонки их солей лежит один и тот же механизм. Полученные в данных работах результаты, свидетельствующие об однотипности этих двух процессов, опровергают также предположение о том, что при каталитическом процессе одна из реагирующих молекул могла бы быть в форме соли, а другая — в форме кислоты. Дальнейшие доказательства взаимосвязанности указанных двух процессов были получены в кинетических исследованиях[19, 20, 53, 55, 248, 252, 267], позволяющих сравнить скорость реакции каталитической кетонизации и скорость термического разложения соответствующих солей карбоновых кислот. В табл. 1 и 2 приведены величины энергии активации реакций кетонизации уксусной кислоты и разложения ацетатов, практически совпадающие между собой. Таким образом, можно считать установленным, что реакция каталитической кетонизации протекает с промежуточным образованием соответствующей соли карбоновой кислоты, разложение которой является стадией, определяющей общую скорость реакции. Образование соли является процессом, протекающим с большой скоростью уже при комнатной температуре[268]. Можно отметить общую корреляцию между термодинамическими и кинетическими парамет-

Таблица 1

Энергия активации ($E_{акт.}$) кетонизации уксусной кислоты с различными катализаторами

Катализатор	$E_{акт.}$	Литература
$CaCO_3$	27,6	*19*
$BaCO_3$	39,9	*19*
MgO	114	*20, 252*
Li_2CO_3	52	*55*
Na_2CO_3	28	*55*
ThO_2	28	*53*
CdO	51	*252*

Таблица 2

Энергия активации ($E_{акт.}$) кетонизации ацетатов различных металлов

Ацетат металла	$E_{акт.}$	Литература
Ca	24—29	*248*
Ba	38,5	*267*
Mg	120	*252*
Li	52,6	*267*
Na	29,7	*267*
Th	30	*53*
Cd	52	*252*

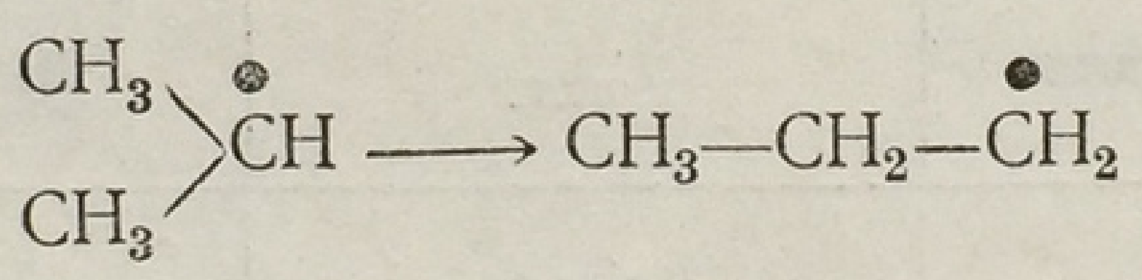
рами процесса для стадии образования соли характерны низкие $E_{акт.}$ и большие отрицательные величины ΔF, для стадии разложения соли — более высокие $E_{акт.}$ и малые отрицательные величины ΔF[19, 20, 248]. Дальнейшее изучение механизма каталитической кетонизации сводится к выяснению механизма термического разложения солей карбоновых кислот.

Попытки установления истинного механизма реакции и выяснения элементарных стадий делались с позиций радикальных и ионных представлений. Ряд работ[148, 269—272] по пиролизу солей, меченных C^{14} по карбоксилу, показывает, что карбоксильная группа полностью распределяется между карбонильной группой кетона и карбонатом металла:

$$(R\overset{*}{C}OO)_2Me \;\text{——}\; R\overset{*}{C}OR + Me\overset{*}{C}O_3$$

Однако если пометить алкильную цепь, то радиоактивным, правда, в незначительной степени, оказывается карбонат. Это свидетельствует или о процессах пиролиза, приводящих к окислению алкильной цепи до CO_2 и вхождению последней в состав карбоната, или, что более вероятно, о глубокой деструкции вещества с образованием угля, осаждающегося на карбонате металла. Именно глубокая деструкция может быть причиной появления радикалов в системе, в пользу чего свидетельствует следующее:

а) для процесса разложения требуются высокие температуры реакции; б) реакция разложения ацетата натрия протекает по дробному порядку ($^3/_2$) и с довольно высокой энергией активации (50 *ккал/моль*)[273]; в) наряду с основными продуктами образуются побочные газообразные (CO, H_2, непредельные и предельные углеводороды) и жидкие (альдегиды, эфиры, низкомолекулярные углеводороды, кетоны, образующиеся в результате вторичных реакций) продукты; г) изобутират натрия[273] дает все три изомерных кетона, что, по-видимому, является результатом изомеризации радикала

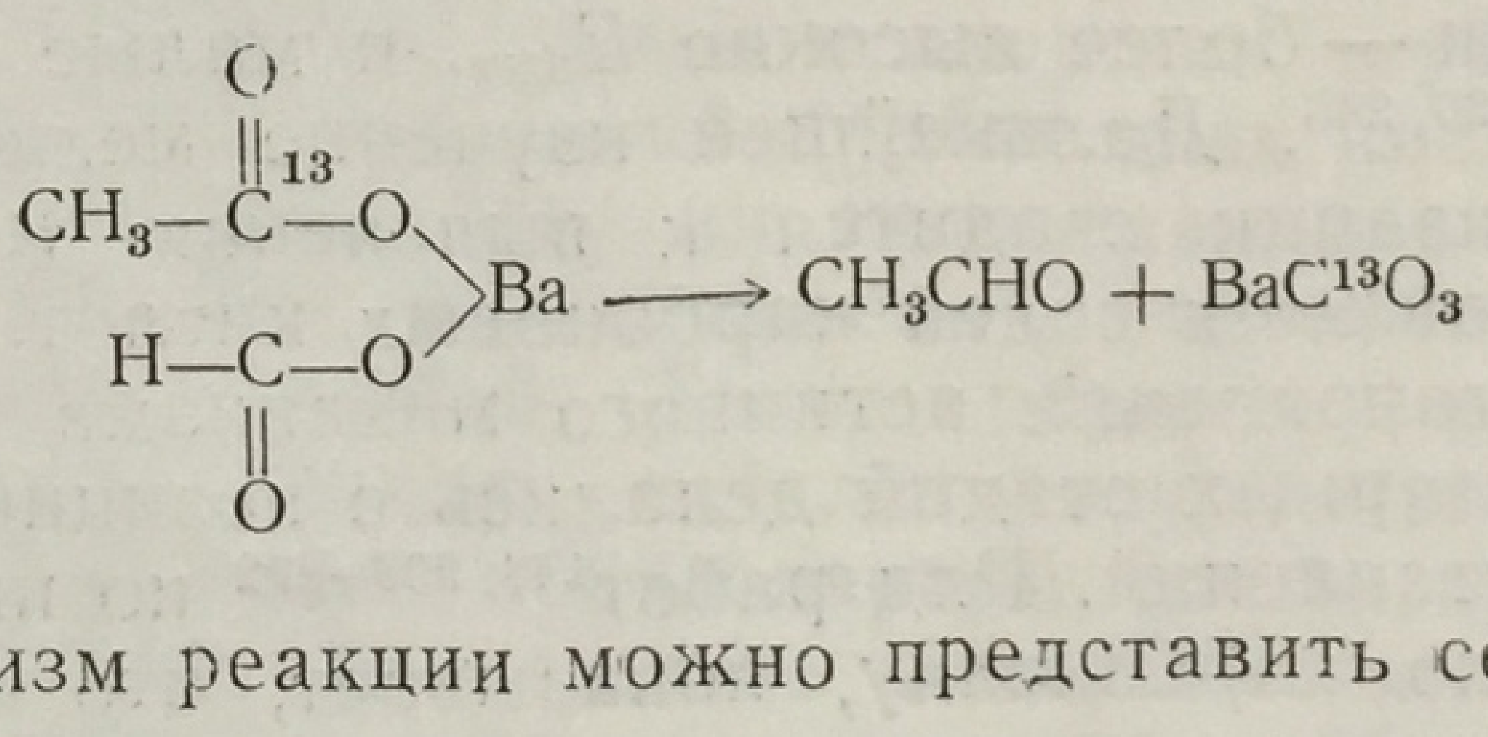


$$(CH_3)_2\dot{C}H \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}\dot{C}H_2$$

Аналогичная перегруппировка, по мнению Рида с сотр.[274], может объяснить и образование изобутил-*трет*-бутилкетона[263]:

$$(CH_3)_3\dot{C} \longrightarrow (CH_3)_2CH\dot{C}H_2$$

д) при пиролизе[275] смеси $Ba(CH_3C^{13}OO)_2$ и $Ba(HCOO)_2$ получается немеченый ацетальдегид, т. е. происходит расщепление связи C—C, а не C—H, что согласуется с большей прочностью последней. Полученные результаты исключают предположение о восстановлении ацетата формиатом и свидетельствуют о разложении смешанной ацетатно-формиатной соли:



$$CH_3{-}\overset{13}{C}(=O){-}O{-}Ba{-}O{-}C(=O){-}H \longrightarrow CH_3CHO + BaC^{13}O_3$$

Цепной механизм реакции можно представить себе следующим образом[274, 275]:

Начало цепи $CH_3COOMe \longrightarrow \bullet CH_3 + \bullet COOMe$

Образование альдегида $\bullet CH_3 + HCOOMe \longrightarrow CH_3CHO + \bullet OMe$

Образование ацетона $\bullet CH_3 + CH_3COOMe \longrightarrow CH_3COCH_3 + \bullet OMe$

Продолжение цепи $CH_3COOMe + \bullet OMe \longrightarrow \bullet CH_3 + Me_2CO_3$

Обрыв цепи $2\overset{\bullet}{CH_3} \longrightarrow C_2H_6$ или $CH_4 + :CH_2 \longrightarrow C_2H_6; \longrightarrow$

$$:CH_2 + :CH_2 \longrightarrow C_2H_4; \quad 2\overset{\bullet}{O}Me \longrightarrow (MeO)_2$$

$$\bullet COOMe + \bullet OMe \longrightarrow Me_2CO_3$$

Однако против цепного свободно-радикального механизма этой реакции говорят следующие факторы:

а) экспериментальная проверка показала[276], что ранее полученные[273] кинетические данные по разложению ацетата натрия были ошибочны: порядок реакции оказался вторым, а энергия активации $\ll 50$ *ккал/моль*; б) побочные продукты реакции могут являться вторичными продуктами разложения кислоты или кетона[41, 82, 263, 277]; в) направление перегруппировки радикалов не однозначно; имеются данные о перегруппировке первичных радикалов в третичные[278]; кроме того, изомерные кетоны могут возникать по механизму типа альдольного (см. стр. 159); г) предложенная схема не объясняет роль катиона соли; д) димеризация радикалов $\bullet COOMe$ должна была бы приводить к оксалату, однако последний не был обнаружен ни в одном случае, то же относится к перекиси металла; е) высокий выход кетона также говорит не в пользу радикального механизма. Наконец, в 1953 г. Ли и Спинкс[279, 280], изучая пиролиз смеси $Ca(CH_3C^{14}OO)_2$ с бензоатом, *п*-толуилатом, фенилацетатом или *н*-валератом Са и пиролиз смеси $Ca(C_6H_5C^{14}OO)_2$ с формиатом, ацетатом или пропионатом Са, показали, что легкость декарбоксилирования уменьшается в ряду:

ацетат ⟶ фенилацетат ⟶ валерат ⟵ формиат ⟶ бензоат

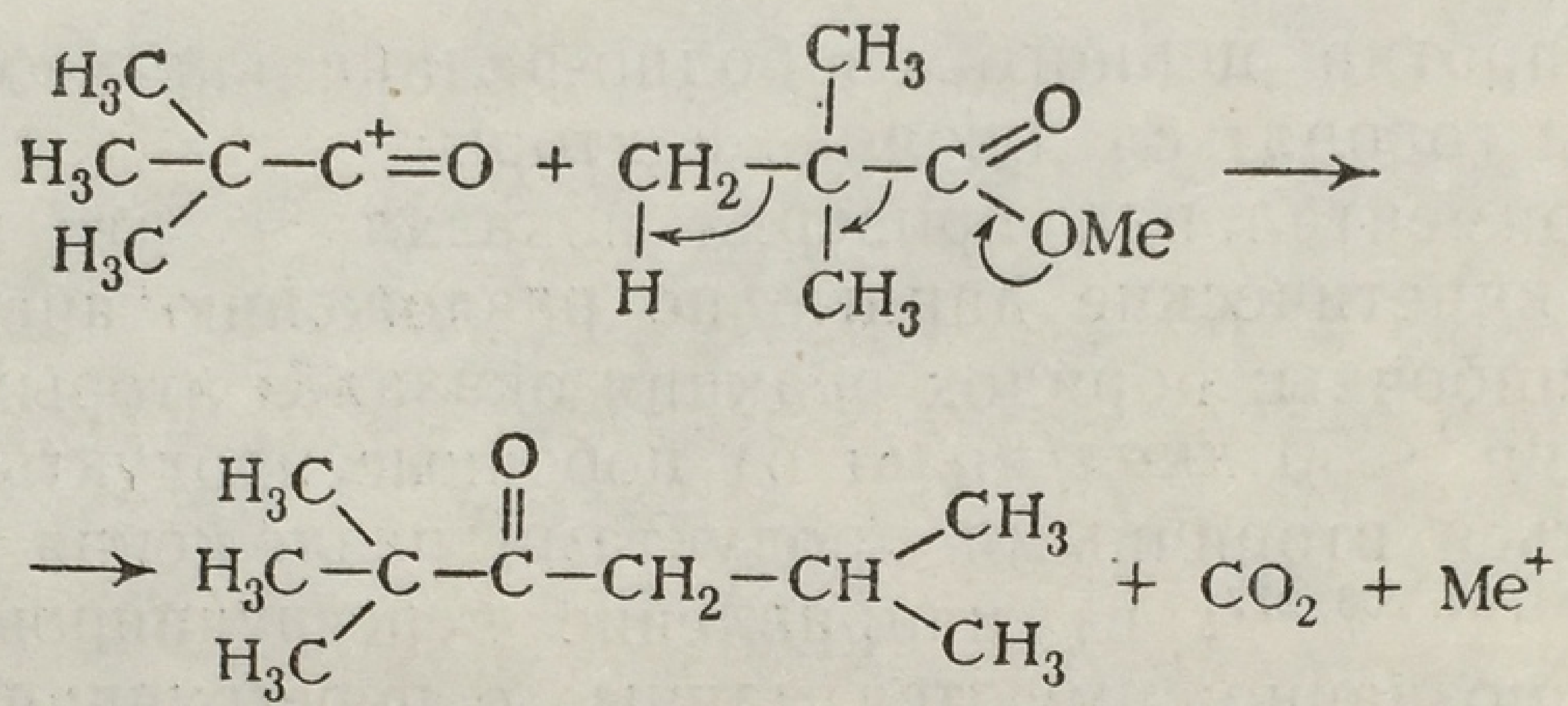
Так как порядок расположения в этом ряду не согласуется со свободнорадикальным механизмом, то авторами был предложен ионный механизм, по которому первая быстрая стадия состоит в образовании ацильного катиона, вступающего затем сравнительно медленно в реакцию с другой молекулой соли органической кислоты:

$$RCOOMe \rightleftarrows RC^+{=}O + MeO^- \quad \text{(быстро)}$$

$$RC^+{=}O + R'COOMe \longrightarrow RCOR' + Me^+ + CO_2 \quad \text{(медленно)}$$

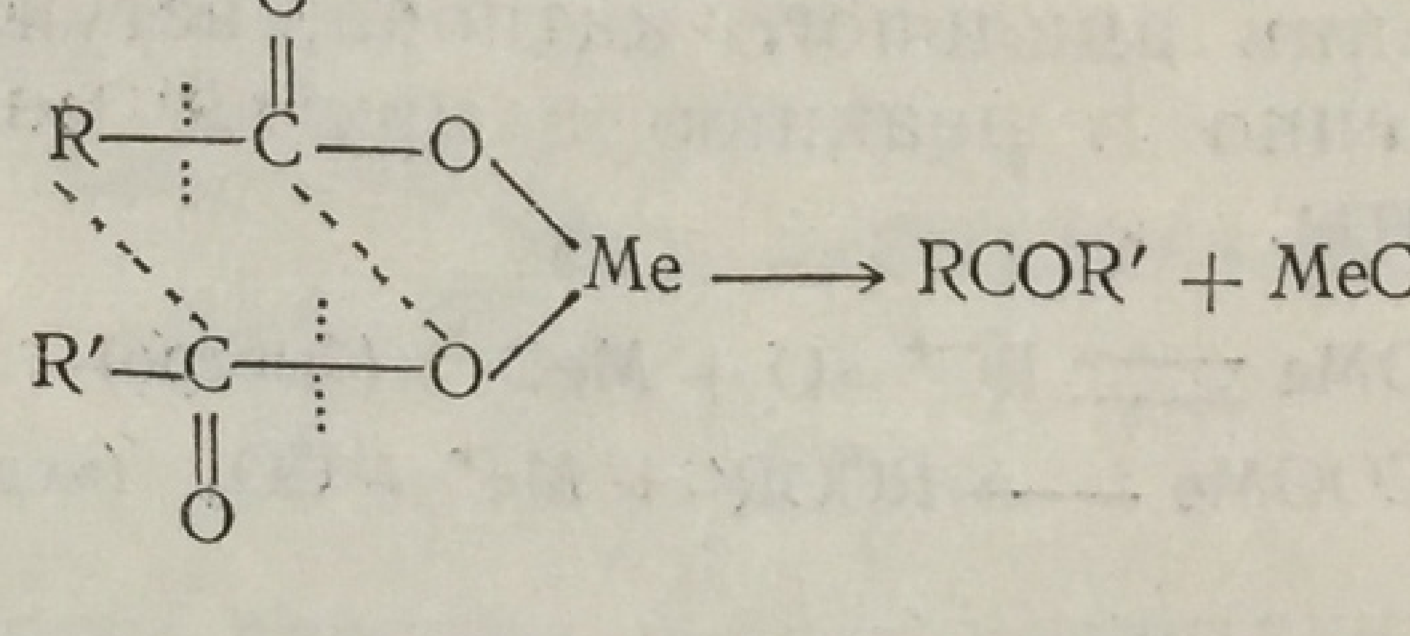
где R и R′ — одни и те же или различные радикалы, а Me — металлы типа Са, Ва и т. д.

Однако допущение образования ацильного иона еще не объясняет такого порядка изменения реакционной способности солей. Необходимо также учитывать стерические препятствия. Так, возникновение несимметричного кетона при пиролизе триметилацетата[263] обусловливается стерическими препятствиями, создаваемыми *трет*-бутильной группой, которая затрудняет подход ацильного катиона к α-углеродному атому, и взаимодействие происходит с β-углеродом:



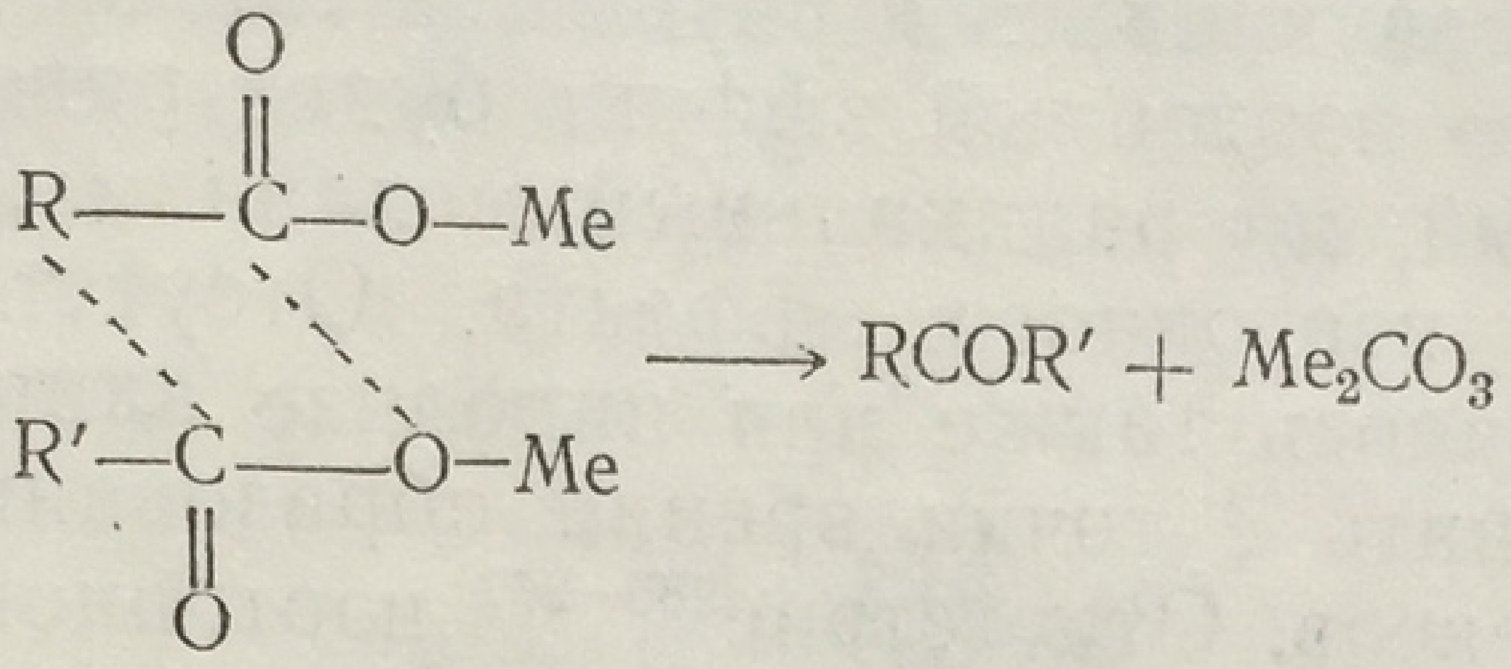
Как признают сами авторы, слабым местом предложенного механизма является допущение быстрого образования иона. Более разумно было бы представить данную стадию как медленную, однако и этого сделать нельзя, поскольку известно, что порядок реакции — второй[267, 276] (металл — литий, натрий; реакция протекает в расплаве). Другие попытки[281] доказать существование ионного механизма с помощью меченых атомов привели к неоднозначным результатам из-за возможности быстрого изотопного обмена.

Трудности, возникающие при привлечении двухступенчатых механизмов с участием радикалов или ионов, в значительной степени исчезают, если представить процесс протекающим в одну стадию через циклический активный комплекс (так называемый молекулярный механизм):



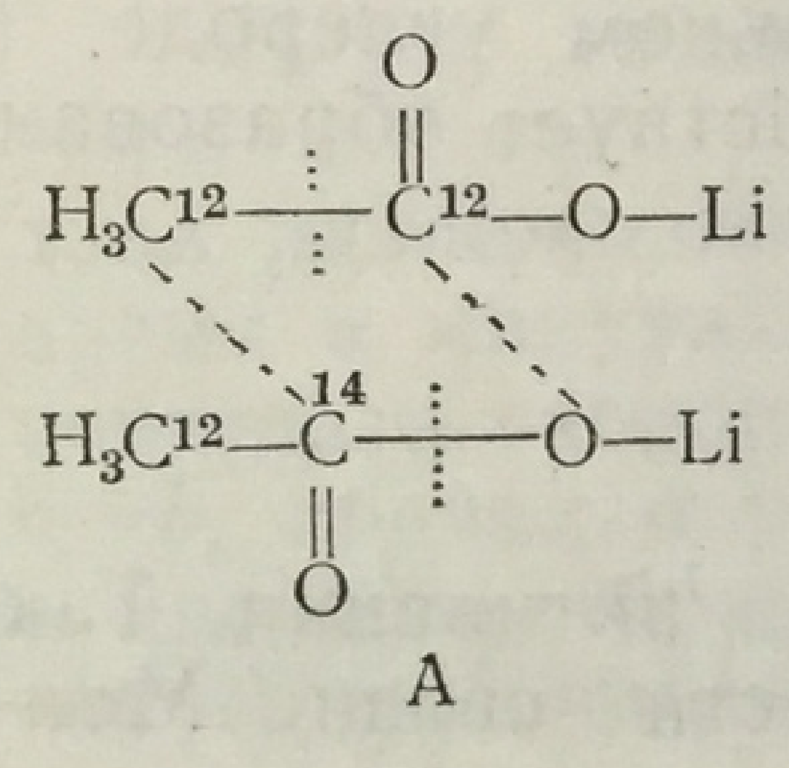
где Me=Ca, Sr, Ba, Mg, Cd.

R′ — тот же радикал, что и R, или другой, или водород, пунктиром обозначены образующиеся связи, а точечным пунктиром — рвущиеся. Для одновалентного металла активный комплекс выглядит следующим образом:

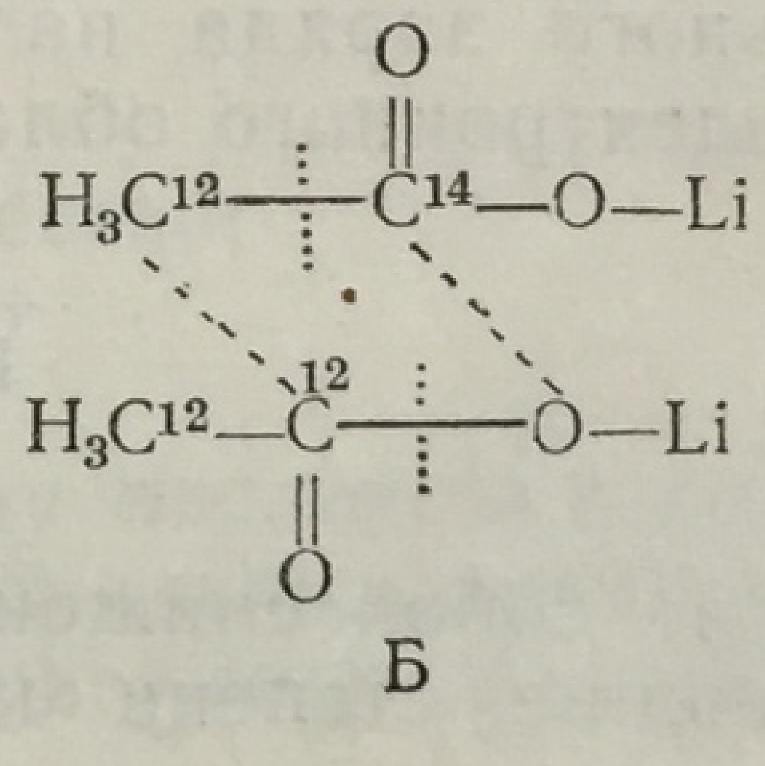


где Me = Li, Na, K, Rb.

Как известно, образование таких циклических комплексов было предложено Я. К. Сыркиным^{282} для большого количества органических реакций. Образование и разложение активного комплекса связано с согласованным переносом электрона по циклу^{283}. При этом важно, что, однажды начавшись, такое электронное смещение протекает затем самопроизвольно. Этому благоприятствует полярность связи. Существенным при этом является одновременность процесса разрыва старых и образования новых связей. Энергия таких циклических комплексов понижена за счет делокализации электронов и, следовательно, энергия активации реакции также понижена. Уменьшение термодинамической вероятности образования циклического комплекса, имеющего более жесткую структуру, чем исходные молекулы, приводит к пониженным предэкспонентам^{267}. В подтверждение вышеуказанной структуры циклического комплекса найдено, что процесс кетонизации для двухвалентного металла характеризуется реакцией первого порядка^{267}, а для одновалентного металла — реакцией второго порядка$^{252, 267, 276}$. Квазиизоэнергетичность перераспределения связей в активном комплексе также является фактором, способствующим легкому протеканию реакции. Допущение образования четырехчленного циклического комплекса делает понятным отсутствие кинетического изотопного эффекта при разложении $CH_3C^{14}OOLi^{284}$. Равно вероятно образование двух четырехчленных циклов (А и Б)^{267}:



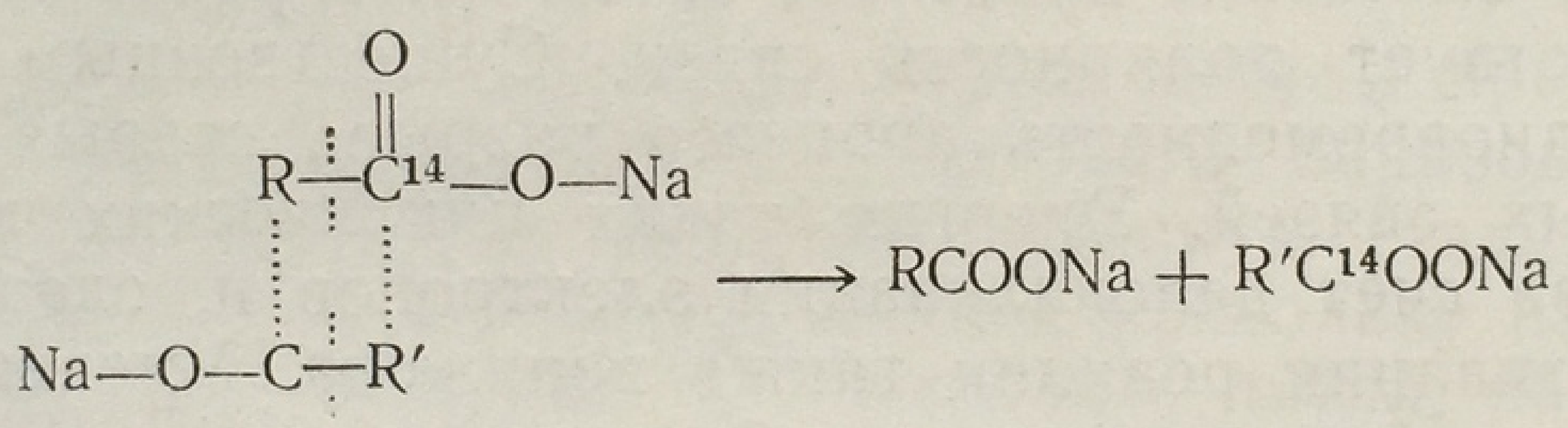
А



Б

При одновременном разрыве и образовании связей кинетический изотопный эффект должен определяться разностью между энергиями образующихся и рвущихся связей в схемах А и Б. Легко видеть, что изотопный эффект будет равен 0. Естественно, что ни ионный, ни радикальный механизм не могут объяснить отсутствие изотопного эффекта. Отсутствие изотопного эффекта наблюдалось также при пиролизе адипината бария[285], что легко объяснить с точки зрения образования циклических активных комплексов. Отсутствие[285–287] изотопного обмена между солью органической кислоты и карбонатом металла служит дополнительным доказательством структуры активного комплекса.

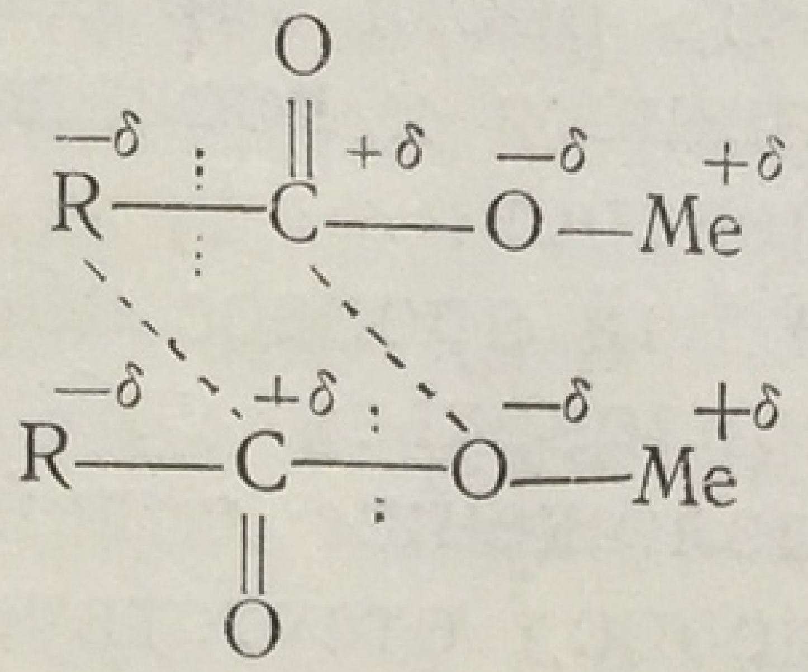
В ходе пиролиза смеси различных кислот протекает обмен радикалами[286]. По нашему мнению, такой обмен, наряду с указанным выше, говорит в пользу другой возможной ориентации молекул, которая обнаруживается только с помощью радиоактивной метки:



Влияние катиона Me (Me=Ca, Sr, Ba) состоит в том, что, в зависимости от степени ковалентности связи Me—O, на кислород карбонильной группы C=O будут оттягиваться электроны или от связи Me—O, или от связи C—H метильной группы[288, 289]. С одной стороны, чем больше ковалентность связи Me—O, тем меньше смещение электронов на C—O, тем менее прочна эта связь C—O и тем легче она рвется. С другой стороны, с увеличением ковалентности связи Me—O — электроны метильной группы оттягиваются сильнее, и это создает частичные положительные заряды на водороде и отрицательный заряд на углероде. Одновременно смещение электронного облака к кислороду карбонильной группы вызывает образование положительного заряда на карбонильном углероде. Подобное смещение электронного облака способствует образованию связи

$$\overset{+\delta}{H_3}\overset{-\delta}{C}\cdot\cdot\cdot\overset{+\delta}{C}=\overset{-\delta}{O}$$

что влечет за собой снижение энергии активации. Таким образом, увеличение степени ковалентности связи Me—O понижает энергию активации[19, 20]. При разложении солей металлов I группы распределение зарядов, облегчающее диполь-дипольное взаимодействие в активном комплексе, происходит за счет ионного характера связи Me—O.



В результате при переходе от Li к Rb увеличение ионного характера связи вызывает снижение энергии активации, но за счет одновременного роста радиуса металла возрастают стерические препятствия, приводящие к падению предэкспоненты. Уменьшение энергии активации в ряду Li—Rb нельзя объяснить соблюдением правила Поляни, так как в этом ряду энергетические затраты в реакции кетонного разложения растут. В отличие от солей двухвалентных металлов доминирующим фактором для одновалентных металлов является не прочность разрываемой связи, а отталкивание молекул.

Особенностью процессов разложения солей органических кислот является твердофазный, топохимический процесс разложения (исключением являются соли металлов I группы, которые разлагаются в расплаве). В процессе разложения исчезает твердая фаза соли органической кислоты и возникает твердая фаза карбоната (или окисла). Встает вопрос, в какой степени кинетические закономерности и величина энергии активации, наблюдаемые в топохимическом процессе, определяются протеканием собственно реакции, а не такими факторами, как распространение реакционной зоны, образование центров реакции, процессы диффузии в твердом теле. Кинетика большинства реакций термического разложения солей карбоновых кислот, в частности ацетатов, хорошо описывается обобщенным топокинетическим уравнением Ерофеева[382]

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^{n}}$$

где α — доля разложившегося вещества;
τ — время в минутах;
k — константа скорости;
$n = \sigma + b$, причем σ равна числу последовательных стадий в процессе образования начальных центров реакции;
— постоянное число, характеризующее форму зародыша.

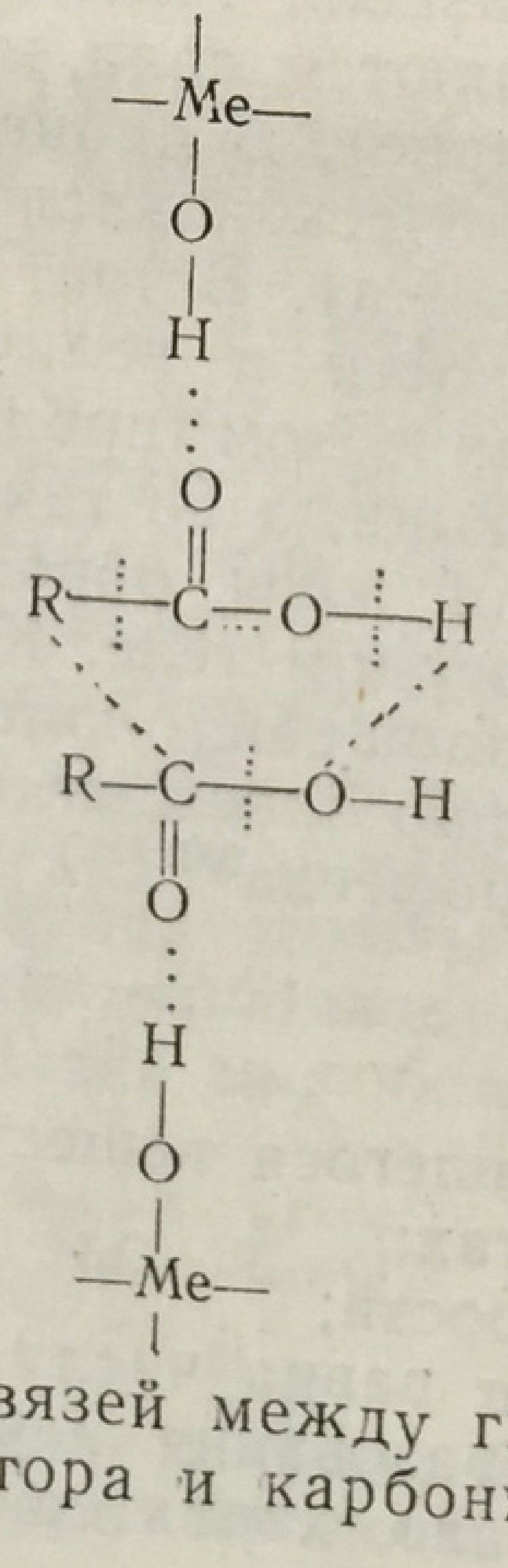
Константа скорости k является сложной величиной и определяется следующим уравнением[383]:

$$k = \frac{8\pi\nu_0 k_1 k_2 \cdots k_\sigma u^3}{(\sigma + b)!}$$

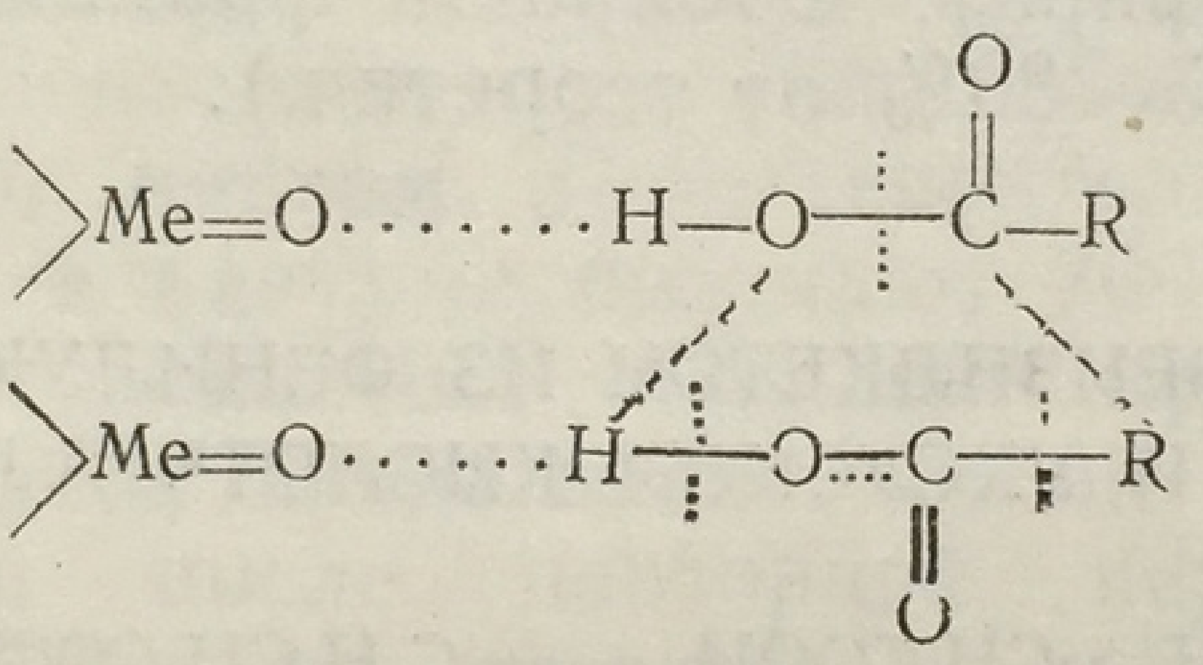
где u — линейная скорость роста зародышей; k_1, $k_2 \ldots k_\sigma$ — константы скорости, относящиеся к последовательным стадиям образования начальных центров.

В общем случае каждый процесс образования и роста зародышей может характеризоваться собственной энергией активации. Однако при разложении солей органических кислот $n=1$ и индукционный период отсутствует. Таким образом, разложение протекает в кинетической области ($n=1$). Образование начальных центров происходит легко и не требует энергии активации ($n=\sigma+b=1$; $\sigma=0$, $b=1$). Энергии активации стадий, характеризующихся k_1, k_2 вплоть до k_σ, равны нулю или близкой к нулю величине. Экспериментально определенная $E_{\text{акт.}}$ является энергией активации роста зародышей реакции, т. е. энергией активации реакции разложения соли органической кислоты.

Выше было показано (стр. 133—134), что реакция кетонизации кислот на окислах четырехвалентных металлов протекает как поверхностно-каталитическая реакция. Ориентация двух молекул кислоты при адсорбции на гидратированной поверхности катализатора и образование активного комплекса происходят следующим образом:



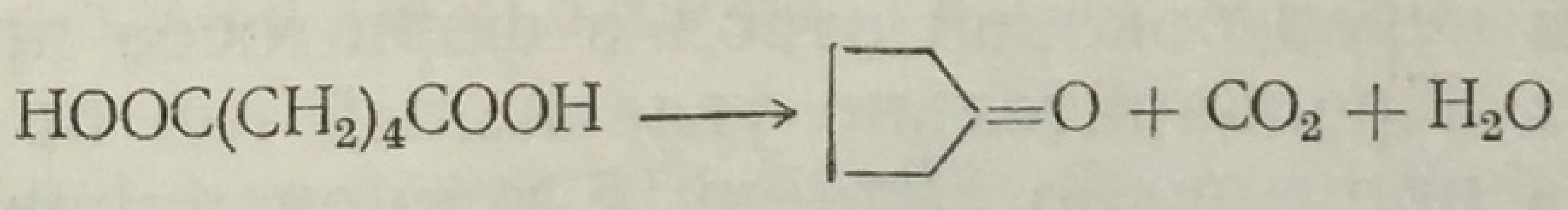
За счет водородных связей между гидроксильными группами поверхности катализатора и карбонилом кислоты осуществляется оптимальная связь с катализатором. Такая ориентация выгодна, так как возможно свободное вращение молекул кислоты; в адсорбции участвует карбонильный кислород, не принимающий участия в реакции, и, наконец, адсорбция с образованием водородной связи вызывает электронное смещение, за которым следует циклический согласованный перенос электрона. Перенос электрона осуществляется в шестичленном активном комплексе с квазиизоэнергетическим перераспределением связей. Такая трактовка должна, очевидно, приводить к почти одинаковым величинам энергии активации для всех катализаторов — окислов металлов, которые играют роль подложки. Существенным является наличие гидроксильных групп, что сказывается на величине предэкспоненты. Реакция может протекать и на дегидратированной поверхности, однако энергетический барьер в этом случае будет выше:



Перенос электрона в циклическом активном комплексе объясняет одну особенность реакции кетонизации: металлы с переменной валентностью в виде окислов или других соединений являются плохими катализаторами. Причина этого лежит в нарушении цепи сопряжения, осуществляемом тем легче, чем легче происходит присоединение электрона с переходом металла на низшее валентное состояние. Как показали магнитные исследования[290], даже на CeO_2 такой процесс протекает с образования Ce_2O_3.

ПРИМЕРЫ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗОВ

ЦИКЛОПЕНТАНОН ИЗ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ[193]



В литровую колбу Вюрца (а при бо́льших загрузках — в трехгорлую колбу с мешалкой), соединенную с холодильником и снабженную термометром, шарик которого на 5 *мм* не доходит до дна колбы, помещают хорошо перемешанные 200 *г*

(1,34 *моль*) порошкообразной адипиновой кислоты и 10 *г* (0,03 *моль*) тщательно измельченного кристаллического гидрата окиси бария. Затем реакционную смесь постепенно нагревают на металлической или воздушной бане, доводя температуру смеси за 1,5 *ч* до 285—295 °С (повышать температуру далее не следует, так как выше 300 °С начинает отгоняться адипиновая кислота). Эту температуру поддерживают до тех пор, пока в колбе не останется лишь незначительное количество спекшейся сухой массы, на что требуется еще около 2 *ч*. Циклопентанон медленно отгоняется во время нагревания вместе с небольшим количеством адипиновой кислоты. Кетон отделяют от воды высаливанием хлористым кальцием (можно высаливать также поташом) или извлекают эфиром. Его промывают небольшим количеством водной щелочи, водой, сушат над хлористым кальцием и перегоняют с хорошим дефлегматором (циклопентанон летит с парами эфира). Собирают фракцию при 128—131 °С. Выход 86—92 *г* (75—80% от теоретич.).

МЕТИЛБЕНЗИЛКЕТОН ИЗ ФЕНИЛУКСУСНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ[2, 100, 120]

$$C_6H_5CH_2COOH + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_5CH_2COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

Приготовление катализатора. Кусочки пемзы размером с горошину в количестве 180—250 *см*^{3} обрабатывают горячей концентрированной азотной кислотой, а затем тщательно промывают горячей дистиллированной водой. В фарфоровой чашке пемзу смешивают с раствором 40 *г* азотнокислого тория [$Th(NO_3)_4 \cdot 12H_2O$] в 100 *мл* воды и раствор упаривают досуха при энергичном перемешивании, для того чтобы обеспечить равномерное распределение соли. Пропитанную пемзу прокаливают на горелке Бунзена до полного разложения нитрата и получают контакт, содержащий около 15 *г* двуокиси тория.

Методика работы. Реакцию проводят в обычной каталитической установке. Реактором служит тугоплавкая пирексовая трубка длиной 90 *см* и диаметром 2 *см*, вся середина которой (60 *см*) заполнена катализатором. Печь нагревают до 430—450 °С и через боковой отвод в форштоссе пропускают углекислый газ. Предварительно углекислый газ пропускают для осушки через промывную склянку с концентрированной серной кислотой, служащую одновременно счетчиком пузырьков.

Из капельной воронки со скоростью 12—15 капель в минуту приливают в трубку смесь, состоящую из 136 *г* (1 *моль*) фенилуксусной кислоты (т. пл. 77—79 °С) и 120 *г* (2 *моль*) ледяной уксусной кислоты. Одновременно через трубку непрерывно пропускают ток сухого углекислого газа, причем скорость пропускания регулируют таким образом, чтобы через промывную склянку проходило по одному пузырьку в секунду. Приливание смеси продолжается 12—15 *ч* (если количество реагентов сократить вдвое, то продолжительность приливания составит 6 *ч*). После того как вся смесь прибавлена, пропускают 10 *мл* ледяной уксусной кислоты для вытеснения продуктов реакции. Продукт реакции, состоящий из слегка флуоресцирующего коричневатого масла и водного слоя, обрабатывают смесью 300 *г* льда и воды и подщелачивают по лакмусу небольшим избытком 50%-ного раствора едкого натра (из водного щелочного раствора при подкислении серной кислотой можно выделить 10—15% непрореагировавшей фенилуксусной кислоты). Маслянистый слой отделяют (для облегчения отделения можно добавить соль), а водный слой дважды экстрагируют бензолом порциями по 50 *мл*. Бензольные вытяжки объединяют с отделенным первоначально маслом и растворитель отгоняют. После дробной перегонки в вакууме получают 80—95 *г* фракции, содержащей метилбензилкетон, кипящей при 110—120 °С/21—22 *мм рт. ст.* Остаток представляет собой дибензилкетон. Из основной фракции после повторной перегонки получают 74—87 *г* (55—65% от теоретич.) метилбензилкетона с т. кип. 100—115 °С/21—22 *мм рт. ст.* Дальнейшая очистка кетона может быть осуществлена превращением его в бисульфитное производное, промыванием эфиром, последующим разложением бикарбонатом натрия и перегонкой с водяным паром.

После проведения нескольких опытов катализатор регенерируют пропусканием через него воздуха в течение 3 *ч* с одновременным медленным повышением температуры до 550 °С. В первом цикле выход может быть ниже указанного из-за неполного разложения нитрата тория.

ЛАУРИНОВЫЙ АЛЬДЕГИД ИЗ ЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТЫ[136]

$$CH_3(CH_2)_{10}COOH + HCOOH \longrightarrow CH_3(CH_2)_{10}CHO + CO_2 + H_2O$$

Получение лауриновой кислоты

В освинцованном аппарате, снабженном мешалкой и змеевиком для обогрева и охлаждения, при перемешивании и нагревании до 60—70 °С растворяют 12 *кг* раздробленного кокосового масла в 12 *л* воды. Не прекращая перемешивания и нагревания, к полученному раствору постепенно приливают 3,6 *кг*

50%-ной H_2SO_4, после чего перемешивание прекращают. Выделившийся слой смеси жирных кислот промывают при 70—80 °С до удаления минеральной кислоты (реакция на конго) и в количестве 7,5 *кг* подвергают фракционированной перегонке. При 160—180 °С/10—12 *мм рт. ст.* отгоняется 3,3 *кг* лауриновой кислоты с содержанием основного вещества, равным 96—98%, что составляет 50% от смеси жирных кислот.

Приготовление катализатора

а) *Приготовление асбестовой массы.* В аппарат, снабженный мешалкой, загружают 0,2 *кг* мелкого асбеста, 0,5 *кг* соляной кислоты и 2 *л* воды. Смесь перемешивают в течение 2 *ч*, переносят на нутч-фильтр и промывают массу водой до нейтральной реакции. Получают 0,3 *кг* влажной асбестовой массы.

б) *Приготовление углекислого марганца.* В аппарат, снабженный мешалкой, загружают 0,6 *л* воды и 0,6 *кг* сернокислого марганца. Одновременно готовят раствор из 2 *л* воды и 0,4 *кг* углекислого натрия. Оба раствора тщательно смешивают. Выпавший в осадок углекислый марганец отделяют и промывают до отрицательной реакции на ионы серной кислоты. В результате получают 0,3 *кг* кашицеобразной массы углекислого марганца.

в) *Нанесение углекислого марганца на асбест.* В бак, снабженный мешалкой, помещают 0,3 *кг* сырой очищенной асбестовой массы и 0,3 *кг* кашицеобразной массы углекислого марганца. Смесь подвергают тщательному перемешиванию в течение 30—40 *мин* и переносят на нутч-фильтр, где ее промывают дистиллированной водой. Из полученной массы (0,5 *кг*) формуют шарики диаметром 10 *мм*, которые сушат при 30—40 °С в продолжении 2 *ч* и хранят в темной банке с притертой пробкой. Катализатор может сохраняться длительное время (1—2 месяца), не изменяя своих свойств.

Получение альдегида

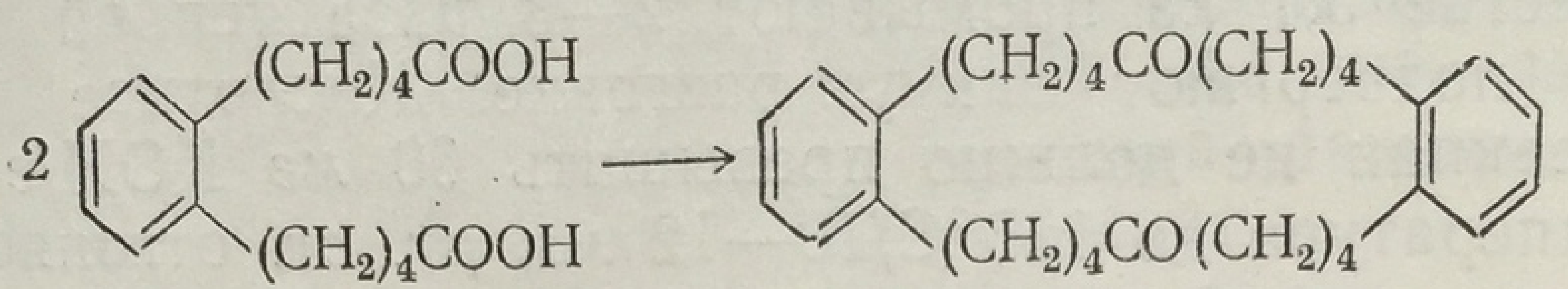
Восстановление лауриновой кислоты проводится в каталитической печи с 300 *г* катализатора. Катализатор прокаливают в течение 3 *ч* при температуре 320—350 °С в парах метилового спирта в токе углекислоты. Затем при температуре 350 °С со скоростью 100 *мл/ч* пропускают смесь, состоящую из 3,3 *кг* лауриновой кислоты, 7,9 *кг* муравьиной кислоты и 3,95 *кг* метилового спирта. Продукты реакции собирают в охлаждаемые приемники. По окончании приливания смеси температуру повышают до 420 °С и поддерживают ее в продолжение 20—30 *мин*, после чего выключают обогрев и охлаждают катализатор в токе углекислоты. Продукт реакции состоит из двух слоев; нижний водный слой в количестве 4,5 *кг* отделяют, а верхний слой в количестве 3,1 *кг* промывают 2—3 раза теплой (50—60 °С) водой и подвергают вакуум-разгонке. Кислотное число продукта реакции не должно превышать 60 *мг* КОН/*г* вещества. При температуре до 125 °С/10—12 *мм рт. ст.* отгоняется технический лауриновый альдегид в количестве 1,5 *кг*, который обрабатывают 5%-ным содовым раствором при 60 °С и повторно фракционируют. Получают 1 *кг* (30—32% от теоретич.) лауринового альдегида, т. кип. 110—120 °С/8 *мм рт. ст.*, d_{20} 0,84, n_D^{20} 1,435—1,438.

СТЕАРОН (18-ПЕНТАТРИАКОНТАНОН) ИЗ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ[165, 384]

$$2C_{17}H_{35}COOH + MgO \longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Mg + H_2O$$
$$(C_{17}H_{35}COO)_2Mg \longrightarrow C_{17}H_{35}COC_{17}H_{35} + MgO + CO_2$$

В литровую колбу помещают 44 *г* стеариновой кислоты с т. пл. 69—69,3 °С и 20 *г* (0,5 *моль*) окиси магния; колбу соединяют с вертикальной стеклянной трубкой, нагреваемой электрической спиралью до 100—110 °С. Колбу нагревают на металлической бане (сплав Вуда) при 335—340 °С (не выше). Спустя 1 *ч* через вертикальную трубку порциями по 10 *г* и с интервалами 15 *мин* добавляют 240 *г* (всего 284 *г*, 1 *моль*) стеариновой кислоты; постепенное добавление необходимо во избежание вспенивания. Общее время реакции составляет 10 *ч*. Колбу вынимают из металлической бани, охлаждают приблизительно до 100 °С, и содержимое выливают при перемешивании в 1 *л* 4 н. серной кислоты. Смесь кипятят около 2 *ч* при энергичном механическом перемешивании, пока не прекратится вспенивание и верхний слой не станет прозрачным. Нижний водный слой отделяют через сифон, а верхний слой кипятят с 1 *л* 5%-ного раствора едкого натра при энергичном перемешивании в течение 1 *ч*. Верхний слой, содержащий кетон, отделяют и кипятят 1 *ч* с тремя последовательно прибавляемыми порциями (по 1 *л*) горячей воды при хорошем перемешивании. Сырой стеарон при стоянии затвердевает, после чего его дробят и отжимают между листами фильтровальной бумаги. Выход неочищенного стеарона составляет 230—240 *г* (91—95% от теоретич.) с т. пл. 84—86 °С; кислотное число равно нулю. Стеарон очищают путем перекристаллизации из 1200 *мл* горячей смеси бензола и абсолютного этанола (2 : 1). После повторной перекристаллизации получают 204—220 *г* стеарона (87—91% от теоретич.) с т. пл. 89—89,5 °С.

симм-ДИБЕНЗОЦИКЛОДОКАЗАНДИОН ИЗ *о*-ФЕНИЛЕНДИВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ[359]



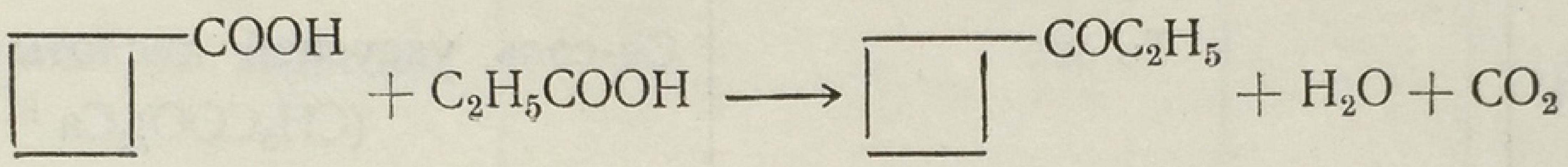
В 1 *л* раствора соды, взятой в количестве, необходимом для нейтрализации, растворяют 20 *г* *о*-фенилендивалериановой кислоты. К этому раствору медленно, при постоянном перемешивании, прибавляют 14 *г* хлорида тория, растворенного в 400 *мл* воды. Выход ториевой соли составляет 29,4 *г*. Все количество соли разделяют на 2 порции и каждую порцию помещают в колбу для вакуумной перегонки емкостью 30 *мл*, снабженную большой отводной трубкой. Соль подвергают сухой перегонке в высоком вакууме (0,008—0,009 *мм рт. ст.*) на солевой бане ($LiNO_3$—$NaNO_3$—KNO_3) при постепенном (8—10 *ч*) повышении температуры от 160° до 400 °С. Выше 190 °С (температура бани) образуется светло-желтое вязкое вещество, часть которого застывает в длинные иглы спустя 4—6 *ч* от начала перегонки. Общий выход дистиллата — 2,4 *г*. Дистиллат помещают на несколько дней в холодильник, после чего отделяют кристаллы. Твердый продукт, растворимый в обычных органических растворителях, перекристаллизовывают из лигроина. После перекристаллизации получают 25 *мг* кетона с т. пл. 133,5 °С (испр.). Когда применяют 0,7 *г* ториевой соли, выход твердого продукта составляет 4,5 *мг*. В этом случае перегонку проводят при 0,01—0,1 *мм рт. ст.* Семикарбазон с т. разл. 205—208 °С (испр.) и нитрофенилгидразон с т. пл. 168—172 °С.

НОНАНАЛЬ ИЗ Mn-СОЛИ ПЕЛАРГОНОВОЙ КИСЛОТЫ[177]

$$[CH_3(CH_2)_7COO]_2Mn + (HCOO)_2Mn = 2CH_3(CH_2)_7CHO + MnO + 2CO_2$$

Пеларгоновую кислоту добавляют к эквимолекулярному количеству водного раствора соды, после чего осаждают Mn-соль добавлением раствора хлористого марганца. Формиат марганца получают прибавлением углекислого марганца к эквимолекулярному количеству концентрированной муравьиной кислоты. Полученные марганцевые соли отделяют на фильтре и сушат в сушильном шкафу. Формиат марганца (3 *моль*) хорошо перемешивают в ступке с пеларгонатом марганца (1 *моль*), после чего смесь подвергают сухой перегонке в колбе Кляйзена на песочной бане в течение 2,5—3 *ч* с медленной отгонкой образующегося жидкого дистиллата. Фракционированной перегонкой выделяют нонаналь с выходом 31% (от теоретич.).

ЦИКЛОБУТИЛЭТИЛКЕТОН ИЗ ЦИКЛОБУТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ[102]



Растворяют 30 *г* циклобутанкарбоновой кислоты с т. кип. 88—89 °С/12 *мм рт. ст.* в 67 *г* пропионовой кислоты с т. кип. 140—141 °С (молярное соотношение 1 : 3). Полученный раствор по каплям пропускают через стеклянную трубку, нагретую до 410—420 °С и заполненную кусочками катализатора, состоящего из смеси закиси марганца с окисью цинка. Катализатор готовят таким образом, чтобы можно было придать ему форму маленьких тетраэдров или шариков; для этого углекислый марганец смешивают с 30—40% окиси цинка, превращают эту смесь, увлажняя ее, в густую тестообразную массу, придают последней вышеуказанную форму и высушивают на воздухе. Окись цинка играет роль слабого цемента и позволяет придать углекислому марганцу ту или иную форму. При нагревании в парах метилового спирта образующаяся закись марганца сохраняет приданную ей форму и не представляет легко подвижного порошка, как это имеет место при восстановлении одного углекислого марганца. Продукт реакции, полученный при пропускании смеси кислот над этим катализатором, промывают щелочью и извлекают эфиром; эфирную вытяжку сушат хлористым кальцием, эфир отгоняют и фракционированной перегонкой выделяют циклобутилэтилкетон, выход 17 *г* (50,6% от теории), т. кип. 153—155 °С. Для очистки кетона переводят его в семикарбазон, который после двукратной перекристаллизации из метилового спирта плавится при 135—137 °С. Из семикарбазона кетон выделяют обратно нагреванием с щавелевой кислотой и перегонкой с водяным паром. Т. кип. 154—155 °С/750 *мм рт. ст.*, $n^{25} = 1{,}4339$, $d_4^{25} = 0{,}8934$.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

ПО ПОЛУЧЕНИЮ КЕТОНОВ И АЛЬДЕГИДОВ С ПОМОЩЬЮ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КЕТОНИЗАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ИХ СОЛЕЙ

Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
C_2					
C_2H_4O	Уксусный альдегид CH_3CHO	Уксусная кислота CH_3COOH Муравьиная кислота $HCOOH$ (избыток)	TiO_2, ThO_2, 270—300°C	25—50	*131*
»	То же	Са-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$ Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$	—	—	*368*
C_3					
C_3H_6O	Пропионовый альдегид C_2H_5CHO	Пропионовая кислота C_2H_5COOH Муравьиная кислота $HCOOH$ (избыток)	TiO_2, ThO_2, 270—300°C	25—40	*131*
»	То же	Са-соль пропионовой кислоты $(C_2H_5COO)_2Ca$ (1) Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (1,3—2)	—	15—20,5	*369*
»	»	Mn-соль пропионовой кислоты $(C_2H_5COO)_2Mn$ (1) Mn-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (3)	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	21	*177*
»	Ацетон CH_3COCH_3	Li-соль уксусной кислоты CH_3COOLi —	200—500°C, в расплаве соли	93—100	*142, 146*
»	То же	Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ Са-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$ —	450—500°C, разложение в токе CO_2 или N_2	84—96	*146, 148, 149, 156*
»	»	Уксусная кислота CH_3COOH —	$BaCO_3$, $BaCO_3$/пемза, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $MgCO_3$, Mg-, Ca- или $Ba(CH_3COO)_2$/пемза, 360—450°C, нагревание 1—4,5 *ч*	70—100	*4, 5, 13, 16, 25*
»	»	То же —	CdO, CaO, 420—450°C	54—87	*12, 26*
»	»	» —	Al_2O_3, Sc_2O_3, 380—400°C	100	*11, 34, 60*
»	»	» —	ThO_2, $Th(CH_3COO)_4$/глиняные черенки, ZrO_2/пемза, CeO_2, 330—425°C	83—100	*11, 24, 35, 39, 43, 44*

ОБЗОР ЛИТЕРА
ПО ПОЛУЧЕНИЮ КЕТОНОВ И АЛЬДЕГИДОВ С ПОМОЩЬЮ
И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗ

Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
C_2		
C_2H_4O	Уксусный альдегид CH_3CHO	Уксусная кислота CH_3COOH
»	То же	Ca-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$
C_3		
C_3H_6O	Пропионовый альдегид C_2H_5CHO	Пропионовая кислота C_2H_5COOH
»	То же	Ca-соль пропионовой кислоты $(C_2H_5COO)_2Ca$ (1)
»	»	Mn-соль пропионовой кислоты $(C_2H_5COO)_2Mn$ (1)
»	Ацетон CH_3COCH_3	Li-соль уксусной кислоты CH_3COOLi
»	То же	Ba-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$
		Ca-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$
»	»	Уксусная кислота CH_3COOH
»	»	То же
»	»	»
»	»	»

ТУРНЫХ ДАННЫХ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КЕ
ЛОЖЕНИЯ ИХ СОЛЕЙ

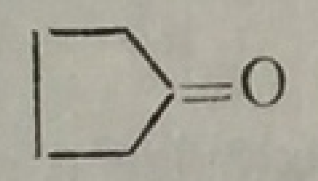
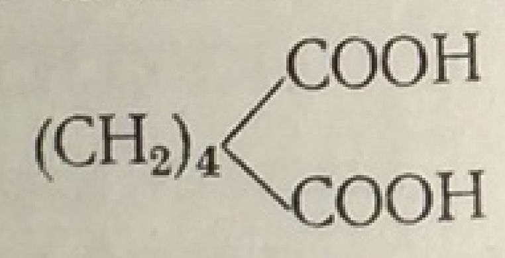
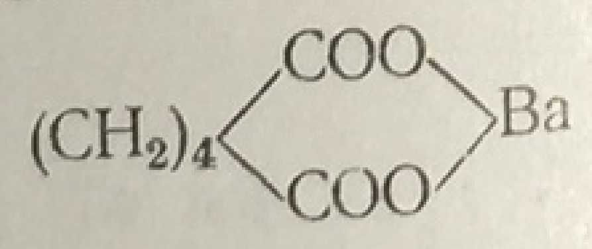
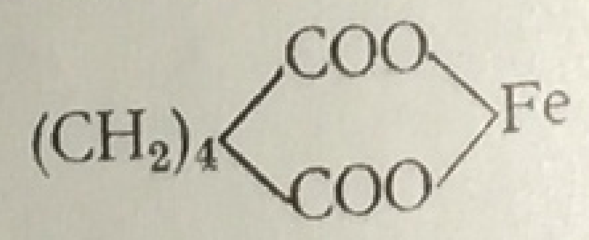
и структурная формула соотношения)
Муравьиная кислота H (избыток)
Ca-соль муравьиной кис $(HCOO)_2Ca$
Муравьиная кислота H (избыток)
Ca-соль муравьиной кис $(HCOO)_2Ca$ (1,3—2)
Mn-соль муравьиной кис $(HCOO)_2Mn$ (3)
—
—
—
—
—
—
—

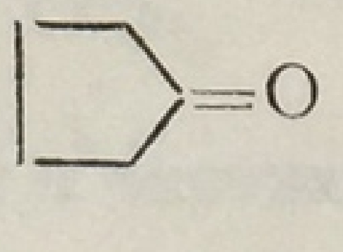
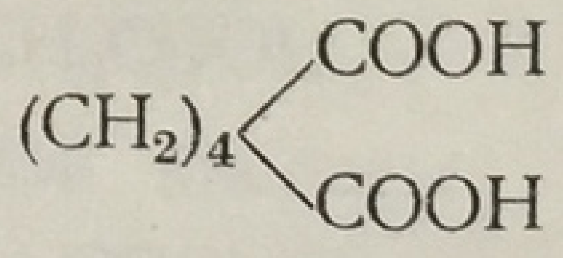
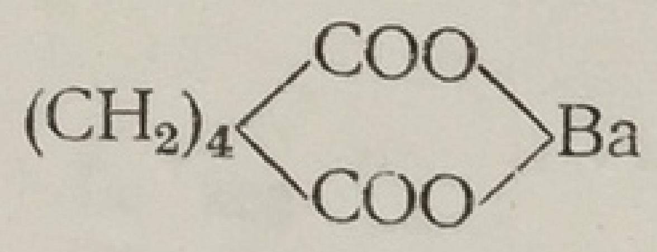
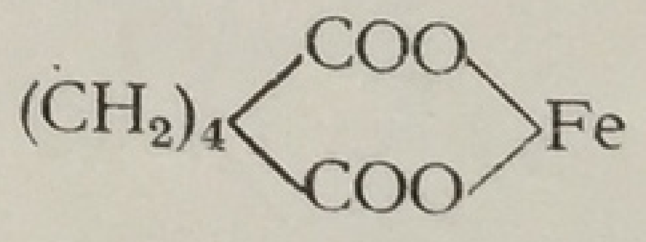
12 Зак. 1027.

ТУРНЫХ ДАННЫХ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КЕТОНИЗАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
ЛОЖЕНИЯ ИХ СОЛЕЙ

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Муравьиная кислота HCOOH (избыток)	TiO_2, ThO_2, 270—300°C	25—50	*131*
Ca-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$	—	—	*368*
Муравьиная кислота HCOOH (избыток)	TiO_2, ThO_2, 270—300°C	25—40	*131*
Ca-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (1,3—2)	—	15—20,5	*369*
Mn-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (3)	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	21	*177*
—	200—500°C, в расплаве соли	93—100	*142*, *146*
—	450—500°C, разложение в токе CO_2 или N_2	84—96	*146*, *148*, *149*, *156*
—	$BaCO_3$, $BaCO_3$/пемза, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $MgCO_3$, Mg-, Ca- или $Ba(CH_3COO)_2$/пемза, 360—450°C, нагревание 1—4,5 *ч*	70—100	*4*, *5*, *13*, *16*, *25*
—	CdO, CaO, 420—450°C	54—87	*12*, *26*
—	Al_2O_3, Sc_2O_3, 380—400°C	100	*11*, *34*, *60*
—	ThO_2, $Th(CH_3COO)_4$/глиняные черенки, ZrO_2/пемза, CeO_2, 330—425°C	83—100	*11*, *24*, *35*, *39*, *43*, *44*

Продолжение

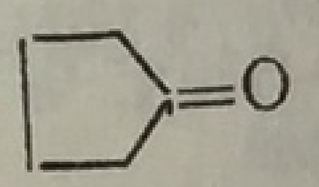
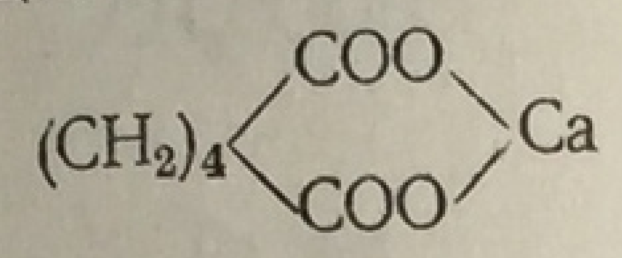
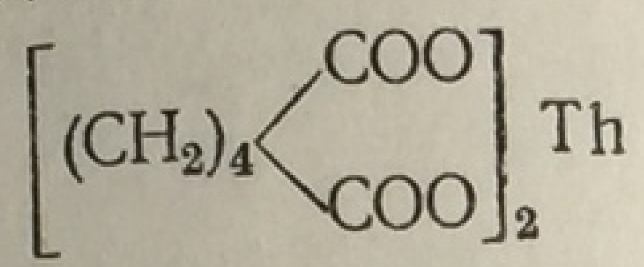
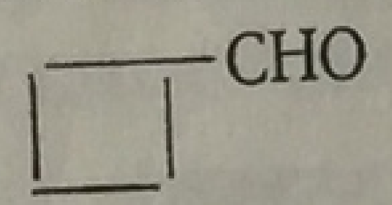
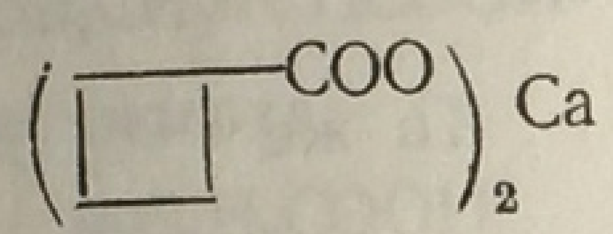
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
C_3H_6O	Ацетон CH_3COCH_3	Уксусная кислота CH_3COOH —	MnO, $MnCO_3$, $(CH_3COO)_2Mn$ 425°C и 3,1 *ат* в паровой фазе или 300—330°C в парафиновом масле	65—99,5	*69, 86*
»	То же	То же —	CaO+ThO_2, $CaZnO_2$/пемза, $CaPbO_2$/пемза, 400—450°C	83—91	*75, 76*
C_4					
C_4H_6O	Кротоновый альдегид $CH_3CH{=}CHCHO$	Кротоновая кислота $CH_3CH{=}CHCOOH$ Муравьиная кислота HCOOH (избыток)	TiO_2, 250—300°C	—	*131*
C_4H_8O	*н*-Масляный альдегид *н*-C_3H_7CHO	*н*-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH То же	TiO_2, ThO_2, 270—300°C	25—55	*131*
»	То же	Mn-соль масляной кислоты $(C_3H_7COO)_2Mn$ (1) Mn-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (3)	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	18	*177*
»	Изомасляный альдегид $(CH_3)_2CHCHO$	Изомасляная кислота $(CH_3)_2CHCOOH$ Муравьиная кислота HCOOH (избыток)	TiO_2, ThO_2, 270—300°C	25—65	*131*
C_5					
C_5H_8O	Циклопентанон 	Адипиновая кислота  $(CH_2)_4(COOH)_2$ (1) —	$Ba(OH)_2$, BaO, $BaCO_3$ (0,014—0,05), 250—360°C, нагревание 3,5—16 *ч*	75—94	*173, 191—193, 243, 296, 297*
»	То же	То же —	MnO, MgO, 300—350°C	80—82	*121, 125, 127*
»	»	» —	$Mn(CH_3COO)_2$, 300—330°C, в парафиновом масле и тритолилфосфате	—	*86*
»	»	Ba-соль адипиновой кислоты  $(CH_2)_4(COO)_2Ba$ —	290—430°C	81—84,5	*190, 260*
»	»	Fe-соль адипиновой кислоты  $(CH_2)_4(COO)_2Fe$ —	$Ba(OH)_2$, 260—360°C	51	*240, 243*

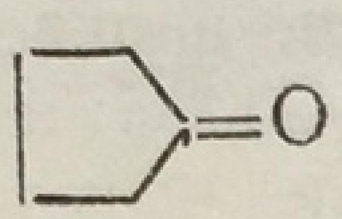
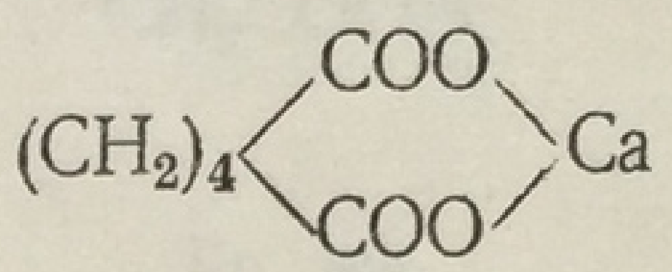
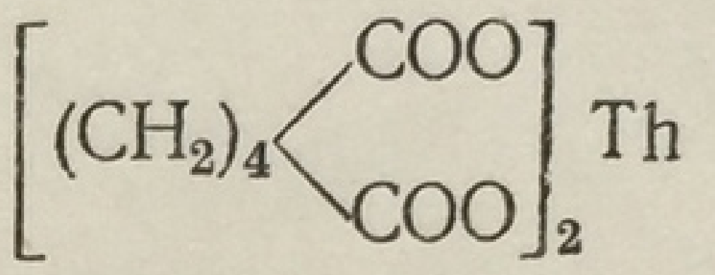
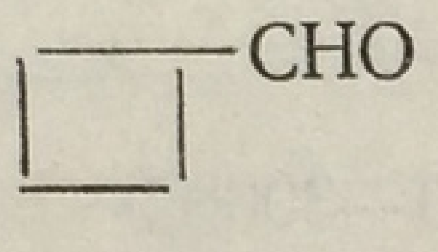
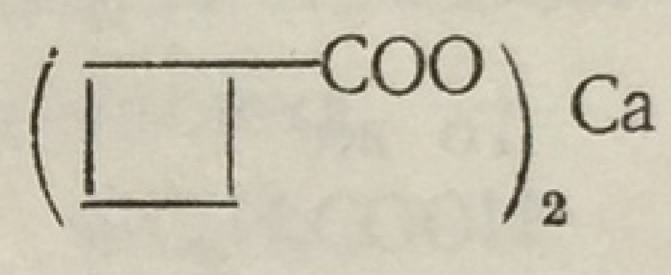
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
C_3H_6O	Ацетон CH_3COCH_3	Уксусная кислота CH_3COOH
»	То же	То же
C_4		
C_4H_6O	Кротоновый альдегид $CH_3CH{=}CHCHO$	Кротоновая кислота $CH_3CH{=}CHCOOH$
C_4H_8O	*н*-Масляный альдегид *н*-C_3H_7CHO	*н*-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH
»	То же	Mn-соль масляной кислоты $(C_3H_7COO)_2Mn$ (1)
»	Изомасляный альдегид $(CH_3)_2CHCHO$	Изомасляная кислота $(CH_3)_2CHCOOH$
C_5		
C_5H_8O	Циклопентанон 	Адипиновая кислота  $(CH_2)_4(COOH)_2$ (1)
»	То же	То же
»	»	»
»	»	Ва-соль адипиновой кислоты  $(CH_2)_4(COO)_2Ba$
»	»	Fe-соль адипиновой кислоты  $(CH_2)_4(COO)_2Fe$

Продолжениг

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	MnO, $MnCO_3$, $(CH_3COO)_2Mn$ 425°C и 3,1 *ат* в паровой фазе или 300—330°C в парафиновом масле	65—99,5	*69*, *86*
—	$CaO+ThO_2$, $CaZnO_2$/пемза, $CaPbO_2$/пемза, 400—450°C	83—91	*75*, *76*
Муравьиная кислота HCOOH (избыток)	TiO_2, 250—300°C	—	*131*
То же	TiO_2, ThO_2, 270—300°C	25—55	*131*
Mn-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (3)	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	18	*177*
Муравьиная кислота HCOOH (избыток)	TiO_2, ThO_2, 270—300°C	25—65	*131*
—	$Ba(OH)_2$, BaO, $BaCO_3$ (0,014—0,05), 250—360°C, нагревание 3,5—16 *ч*	75—94	*173*, *191—193*, *243*, *296*, *297*
—	MnO, MgO, 300—350°C	80—82	*121*, *125*, *127*
—	$Mn(CH_3COO)_2$, 300—330°C, в парафиновом масле и тритолилфосфате	—	*86*
—	290—430°C	81—84,5	*190*, *260*
—	$Ba(OH)_2$, 260—360°C	51	*240*, *243*

Продолжение

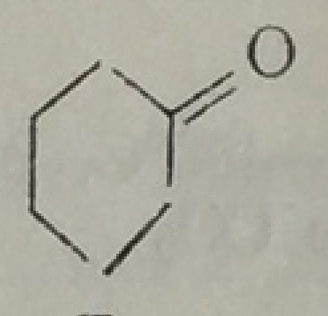
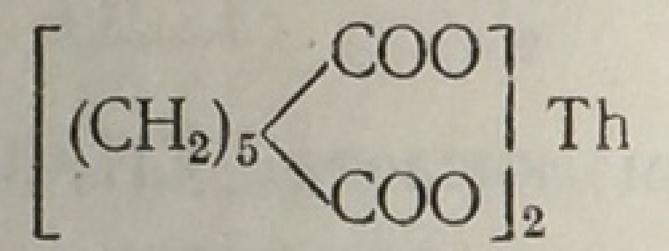
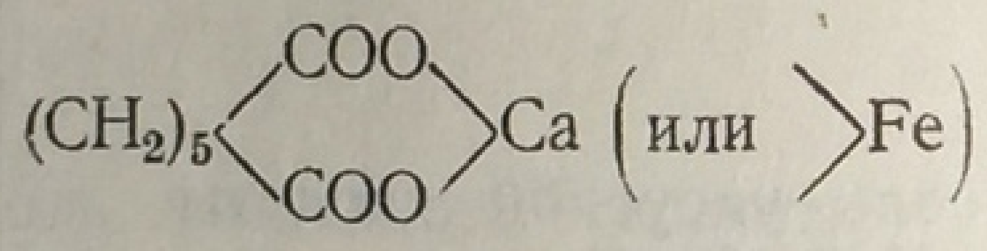
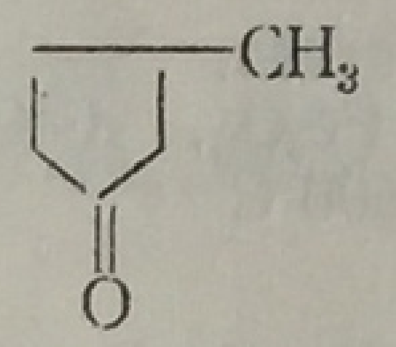
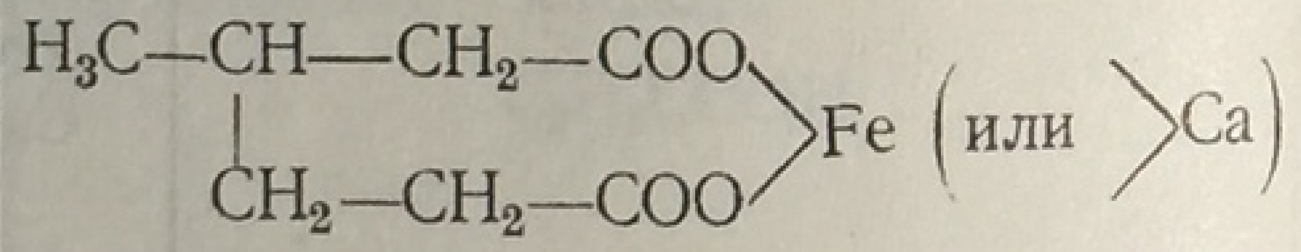
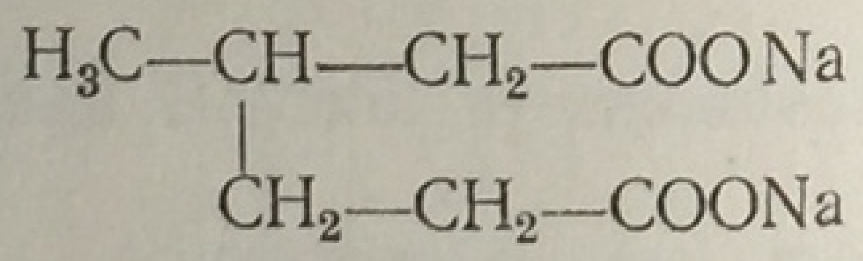
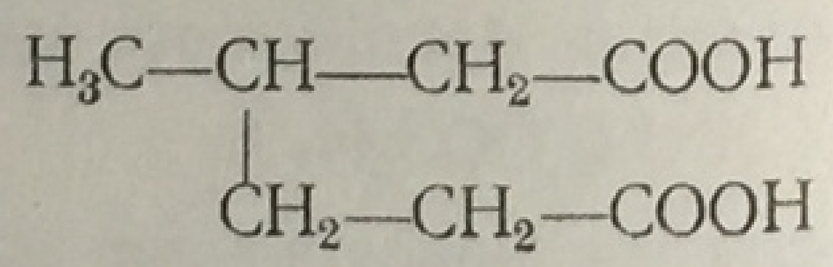
Полученное соединение		Исходные вещества, название	и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула					
C_5HO_8	Циклопентанон 	Ca-соль адипиновой кислоты 	—	340°C	30—45	*188, 189, 318*
»	То же	Th-соль адипиновой кислоты 	—	—	15—75	*145, 188*
»	Циклобутиловый альдегид 	Ca-соль циклобутанкарбоновой кислоты 	Ca-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$	—	—	*304*
$C_5H_{10}O$	Метил-*н*-пропилкетон $CH_3COC_3H_7$	*н*-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH (1)	Уксусная кислота CH_3COOH (2)	ThO_2/пемза, 430—450°C, разложение в токе CO_2	65	*100*
»	То же	То же (1 или 3)	То же (1 или 3)	MnO, MnO_2, $Mn(CH_3COO)_2$, 300—400°C, в паровой фазе и в парафине	42—60	*67, 85, 86*
»	»	Ca-соль *н*-масляной кислоты $(н\text{-}C_3H_7COO)_2Ca$	Ca-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$	—	—	*315*
»	Диэтилкетон $C_2H_5COC_2H_5$	Пропионовая кислота C_2H_5COOH	—	ThO_2, ThO_2-аэрогель, ZrO_2/пемза, Fe_2O_3, FeO, $CaCO_3$, 370—500°C	86—100	*11, 13, 27, 34, 35, 37, 39, 61*
»	То же	То же	—	ZnO, CdO, MnO, Al_2O_3, 400—430°C	30—70	*7, 11, 34, 67*
»	»	Ca- или Ba-соль пропионовой кислоты $(C_2H_5COO)_2Ca$ (или Ba)	—	300—460°C, разложение в токе N_2, разбавитель—песок, глина	15—100	*150, 155, 177*
»	»	Pb-соль пропионовой кислоты $(C_2H_5COO)_2Pb$	—	260°C, в расплаве соли	74	*170*
»	»	Mn-соль пропионовой кислоты $(C_2H_5COO)_2Mn$	—	Нагревание 2,5—3,5 *ч*, песочная баня	52	*177*
»	*н*-Валериановый альдегид *н*-C_4H_9CHO	Ca-соль *н*-валериановой кислоты $(н\text{-}C_4H_9COO)_2Ca$	—	—	—	*368*

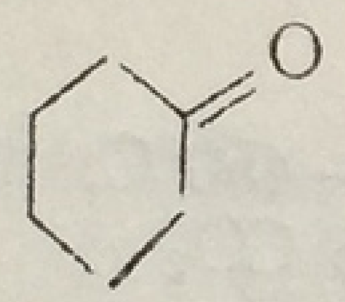
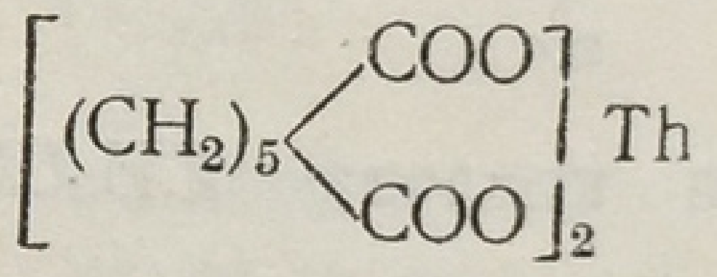
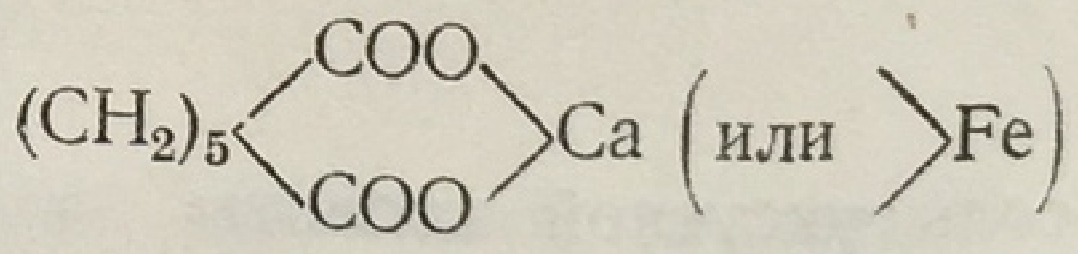
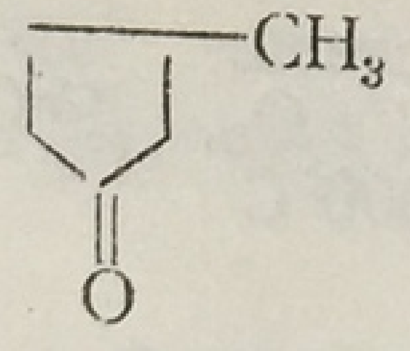
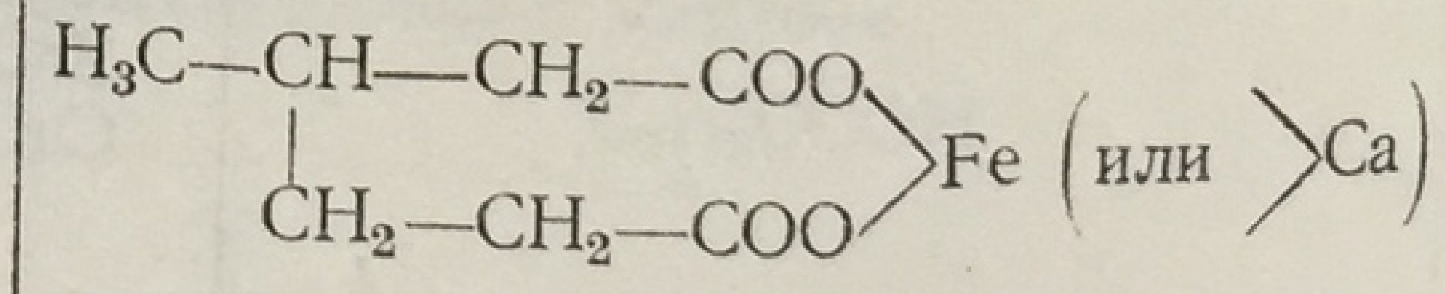
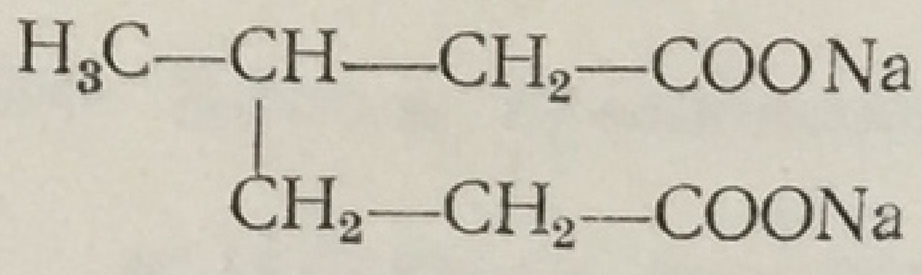
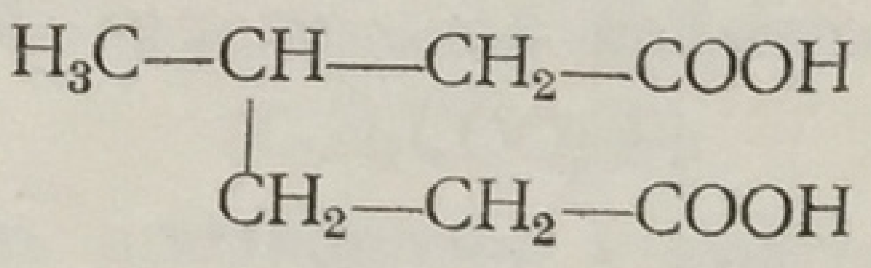
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
C_5HO_8	Циклопентанон 	Ca-соль адипиновой кислоты 
»	То же	Th-соль адипиновой кислоты 
»	Циклобутиловый альдегид 	Ca-соль циклобутанкарбоновой кислоты 
$C_5H_{10}O$	Метил-*н*-пропилкетон $CH_3COC_3H_7$	*н*-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH (1)
»	То же	То же (1 или 3)
»	»	Ca-соль *н*-масляной кислоты (*н*-$C_3H_7COO)_2Ca$
»	Диэтилкетон $C_2H_5COC_2H_5$	Пропионовая кислота C_2H_5COOH
»	То же	То же
»	»	Ca- или Ba-соль пропионовой кислоты $(C_2H_5COO)_2Ca$ (или Ba)
»	»	Pb-соль пропионовой кислоты $(C_2H_5COO)_2Pb$
»	»	Mn-соль пропионовой кислоты $(C_2H_5COO)_2Mn$
»	*н*-Валериановый альдегид *н*-C_4H_9CHO	Ca-соль *н*-валериановой кислоты (*н*-$C_4H_9COO)_2Ca$

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	340°C	30—45	*188*, *189*, *318*
—	—	15—75	*145*, *188*
Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$	—	—	*304*
Уксусная кислота CH_3COOH (2)	ThO_2/пемза, 430—450°C, разложение в токе CO_2	65	*100*
То же (1 или 3)	MnO, MnO_2, $Mn(CH_3COO)_2$, 300—400°C, в паровой фазе и в парафине	42—60	*67*, *85*, *86*
Са-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$	—	—	*315*
—	ThO_2, ThO_2-аэрогель, ZrO_2/пемза, Fe_2O_3, FeO, $CaCO_3$, 370—500°C	86—100	*11*, *13*, *27*, *34*, *35*, *37*, *39*, *61*
—	ZnO, CdO, MnO, Al_2O_3, 400—430°C	30—70	*7*, *11*, *34*, *67*
—	300—460°C, разложение в токе N_2, разбавитель—песок, глина	15—100	*150*, *155*, *177*
—	260°C, в расплаве соли	74	*170*
—	Нагревание 2,5—3,5 *ч*, песочная баня	52	*177*
—	—	—	*368*

Продолжение

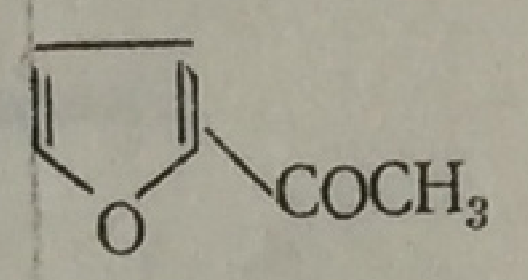
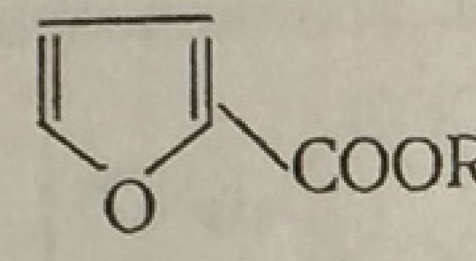
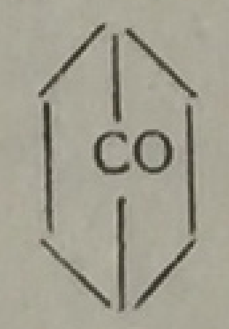
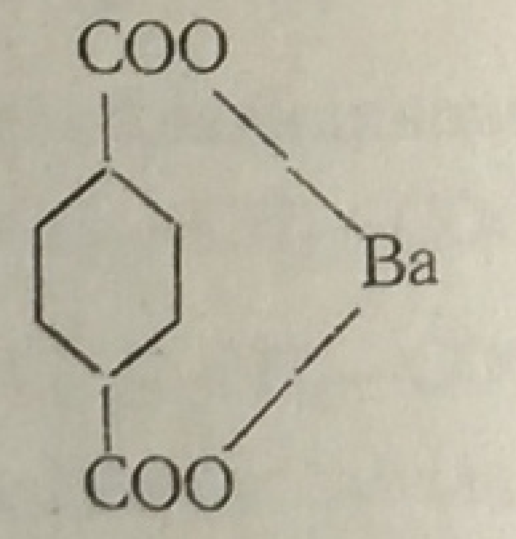
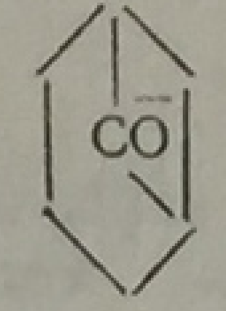
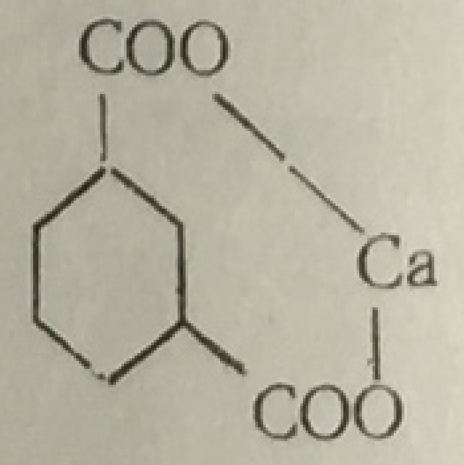
Полученное соединение: суммарная формула	Полученное соединение: название и структурная формула	Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
$C_5H_{10}O$	Изовалериановый альдегид $(CH_3)_2CHCH_2CHO$	Изовалериановая кислота $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ Муравьиная кислота HCOOH (избыток)	ThO_2, TiO_2, 270—300°C	25—80	*131*
»	То же	То же (1) То же (1)	$Mn(CH_3COO)_2$, 300—330°C, в парафиновом масле и тритолилфосфате	70	*86*
»	Метилизопропилкетон $CH_3COCH(CH_3)_2$	Изомасляная кислота $(CH_3)_2CHCOOH$ (1) Уксусная кислота CH_3COOH (4)	30%—ThO_2, Al_2O_3, 420°C	70	*98*
C_6					
$C_6H_{10}O$	Циклогексанон 	Th-соль пимелиновой кислоты  $\left[(CH_2)_5\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right]_2Th$ —	—	70—80	*188*
»	То же	Ca- или Fe-соль пимелиновой кислоты  $(CH_2)_5\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}Ca\ (или\ >Fe)$ —	$Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, 318—360°C, нагревание 6 *ч*	32—56	*189*, *198*, *243*, *319*
»	3-Метилциклопентанон 	Fe- или Ca-соль β-метиладипиновой кислоты  $\begin{array}{l}H_3C-CH-CH_2-COO\\ \qquad\ \vert\\ \qquad CH_2-CH_2-COO\end{array}Fe\ (или\ >Ca)$ —	$Ba(OH)_2$, CaO, 257—290 °C, нагревание 5 *ч*	37—55	*240*, *321*
»	То же	Na-соль β-метиладипиновой кислоты  $\begin{array}{l}H_3C-CH-CH_2-COONa\\ \qquad\ \vert\\ \qquad CH_2-CH_2-COONa\end{array}$ —	—	—	*320*
»	»	β-Метиладипиновая кислота  $\begin{array}{l}H_3C-CH-CH_2-COOH\\ \qquad\ \vert\\ \qquad CH_2-CH_2-COOH\end{array}$ —	MnO, 350 °C, разложение в токе CO_2	80	*14*, *125*
»	»	То же —	ThO_2, окислы и карбонаты щелочноземельных металлов, 360—380 °C, кислота вводится в растворе CH_3OH	—	*126*, *128*

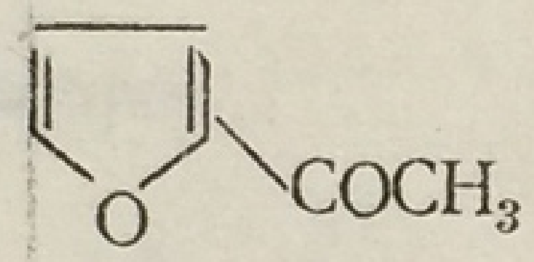
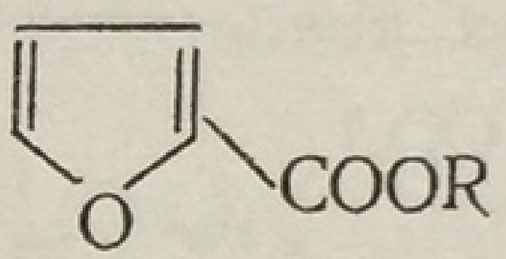
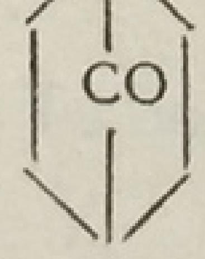
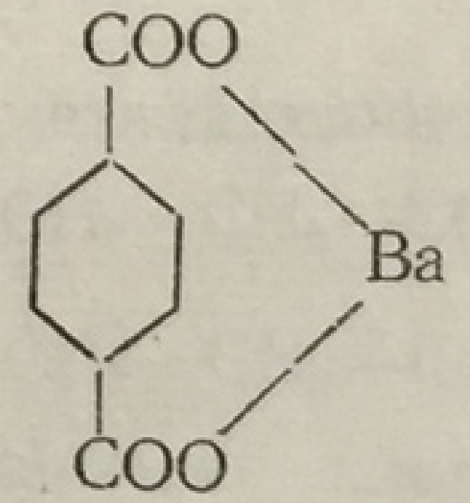
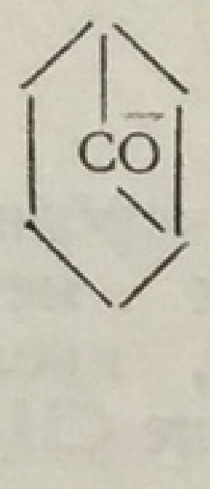
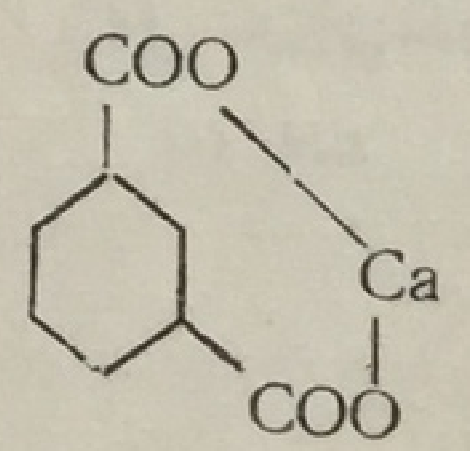
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_5H_{10}O$	Изовалериановый альдегид $(CH_3)_2CHCH_2CHO$	Изовалериановая кислота $(CH_3)_2CHCH_2COOH$
»	То же	То же (1)
»	Метилизопропилкетон $CH_3COCH(CH_3)_2$	Изомасляная кислота $(CH_3)_2CHCOOH$ (1)
C_6		
$C_6H_{10}O$	Циклогексанон 	Th-соль пимелиновой кислоты  $\left[(CH_2)_5<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right]_2Th$
»	То же	Ca- или Fe-соль пимелиновой кислоты  $(CH_2)_5<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Ca\ (\text{или} >Fe)$
»	3-Метилциклопентанон 	Fe- или Ca-соль β-метиладипиновой кислоты  $\begin{matrix}H_3C-CH-CH_2-COO\\ \vert\qquad\qquad\qquad\\ CH_2-CH_2-COO\end{matrix}>Fe\ (\text{или} >Ca)$
»	То же	Na-соль β-метиладипиновой кислоты  $\begin{matrix}H_3C-CH-CH_2-COONa\\ \vert\qquad\qquad\qquad\\ CH_2-CH_2-COONa\end{matrix}$
»	»	β-Метиладипиновая кислота  $\begin{matrix}H_3C-CH-CH_2-COOH\\ \vert\qquad\qquad\qquad\\ CH_2-CH_2-COOH\end{matrix}$
»	»	То же

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Муравьиная кислота HCOOH (избыток)	ThO_2, TiO_2, 270—300°C	25—80	*131*
То же (1)	$Mn(CH_3COO)_2$, 300—330°C, в парафиновом масле и тритолилфосфате	70	*86*
Уксусная кислота CH_3COOH (4)	30%—ThO_2, Al_2O_3, 420°C	70	*98*
—	—	70—80	*188*
—	$Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, 318—360°C, нагревание 6 *ч*	32—56	*189, 198, 243, 319*
—	$Ba(OH)_2$, CaO, 257—290 °C, нагревание 5 *ч*	37—55	*240, 321*
—	—	—	*320*
—	MnO, 350 °C, разложение в токе CO_2	80	*14, 125*
—	ThO_2, окислы и карбонаты щелочноземельных металлов, 360—380 °C, кислота вводится в растворе CH_3OH	—	*126, 128*

Продолжение

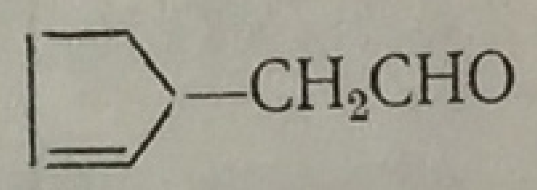
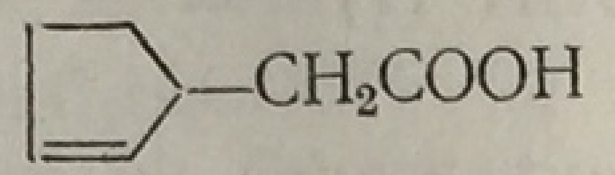
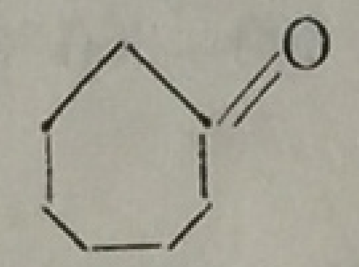
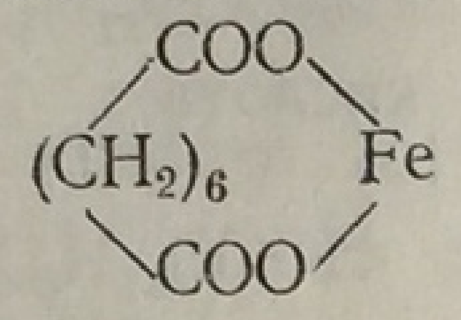
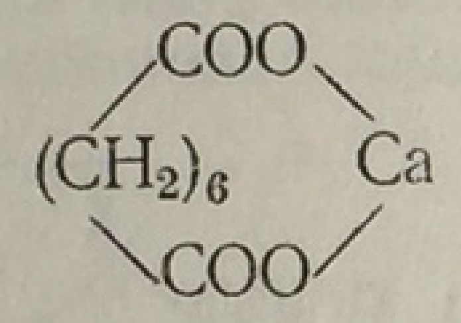
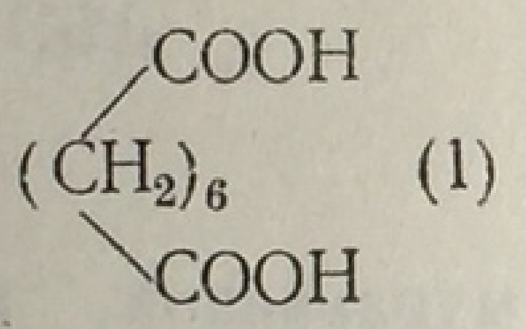
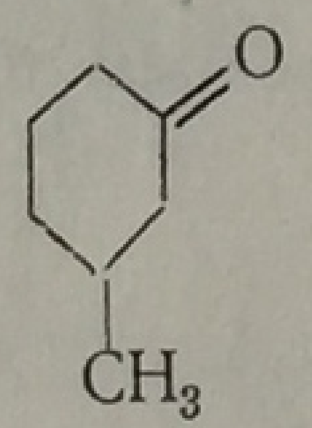
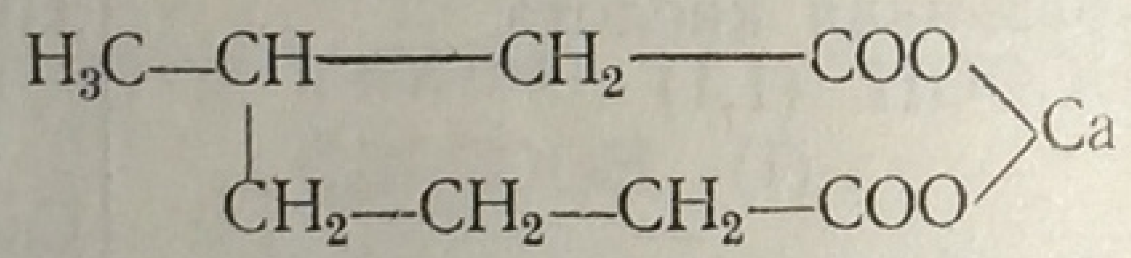
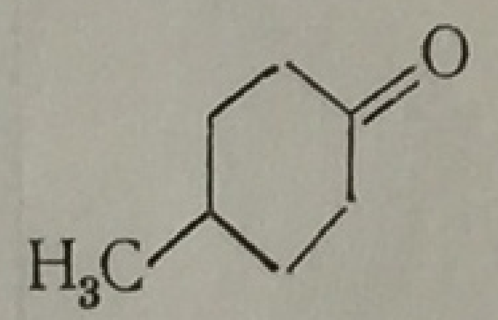
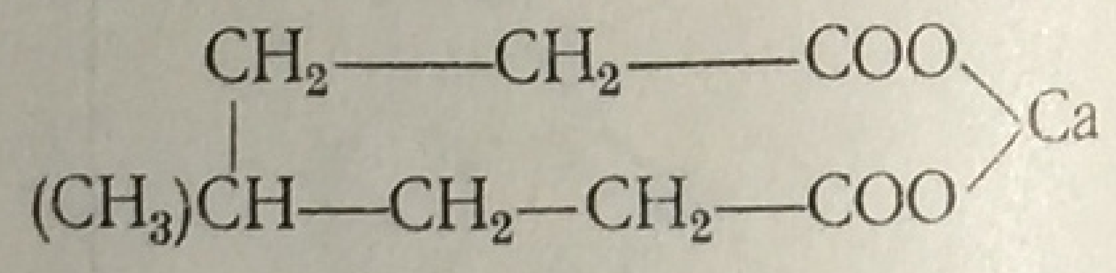
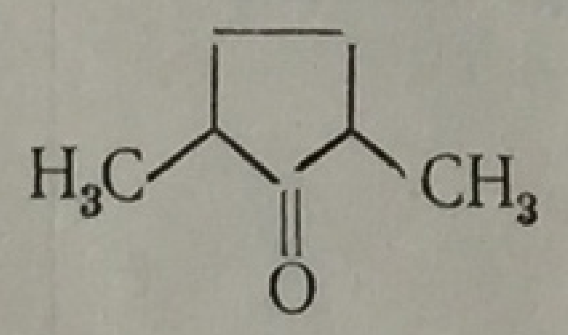
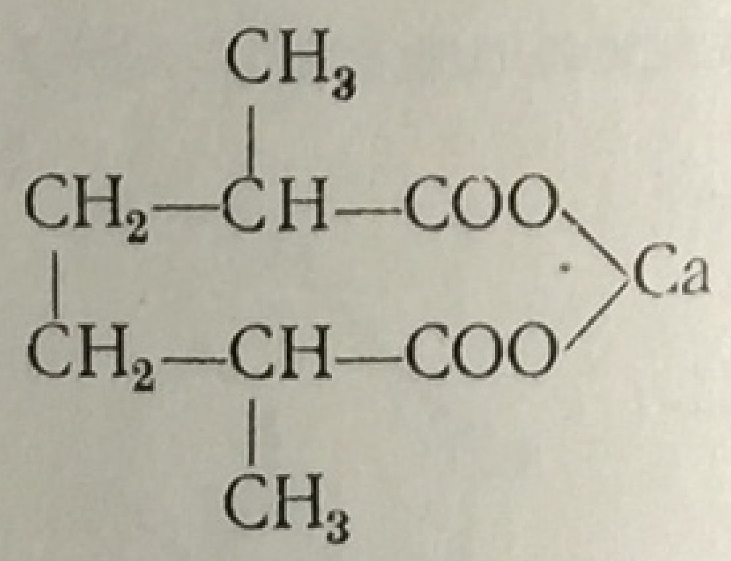
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Суммарная формула	название и структурная формула					
$C_6H_{12}O$	Этил-*н*-пропилкетон $C_2H_5COC_3H_7$-*н*	*н*-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH (3)	Пропионовая кислота C_2H_5COOH (1)	MnO, 400 °C	66	*67*
»	Капроновый альдегид *н*-$C_5H_{11}CHO$	Са-соль капроновой кислоты (*н*-$C_5H_{11}COO)_2Ca$ (1)	Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (1,3)	—	—	*370*
»	То же	Капроновая кислота *н*-$C_5H_{11}COOH$ (1)	Муравьиная кислота $HCOOH$ (10)	MnO/пемза, MnO, 300—360 °C	50—75	*125, 142*
$C_6H_6O_2$	2-Ацетилфуран 	Этиловый или метиловый эфиры α-фуранкарбоновой кислоты  (1) R-CH_3 или C_2H_5	Уксусная кислота CH_3COOH (4)	ThO_2-аэрогель, 460—466 °C	25—31	*299*
C_7						
C_7H_6O	Бензойный альдегид C_6H_5CHO	Са-соль бензойной кислоты $(C_6H_5COO)_2Ca$	Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$	—	—	*371, 372*
»	То же	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1)	Муравьиная кислота $HCOOH$ (1,1)	TiO_2, 260 °C, нагревание 5 *ч* в ампуле	37	*134*
$C_7H_{10}O$	Бицикло-[1,2,2]-гептанон 	Ва-соль *транс*-гексагидротерефталевой кислоты 	—	$CaCO_3$	—	*217*
»	Бицикло-(1,1,3)-гептанон 	Са-соль *цис*-гексагидроизофталевой кислоты 	—	Соль высушена при 100 °C	—	*322*

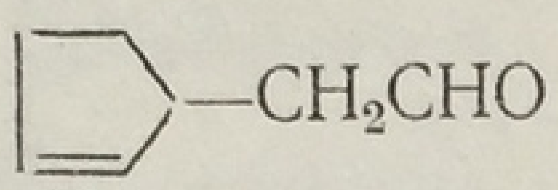
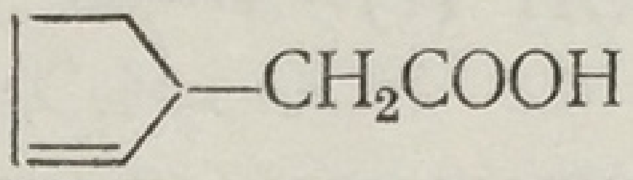
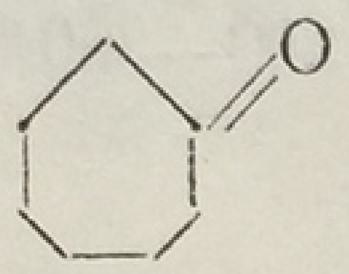
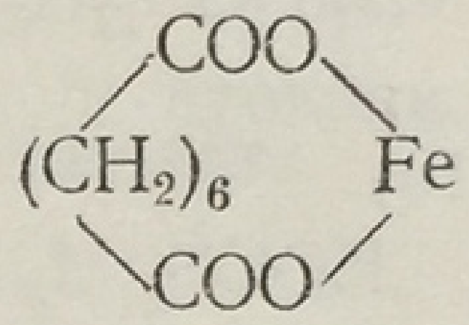
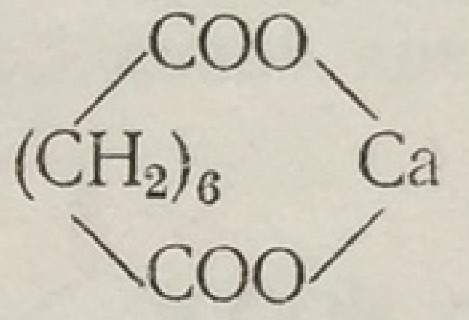
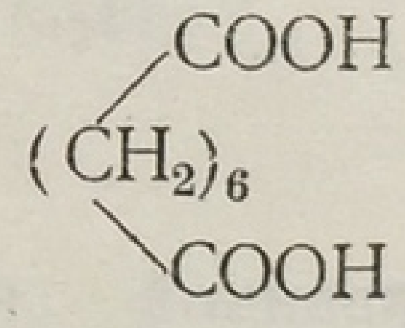
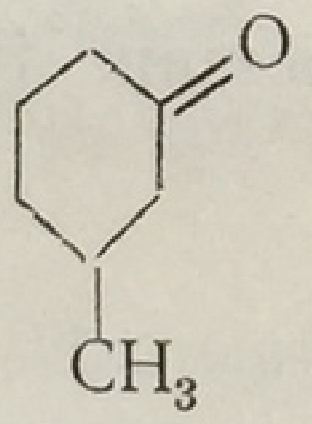
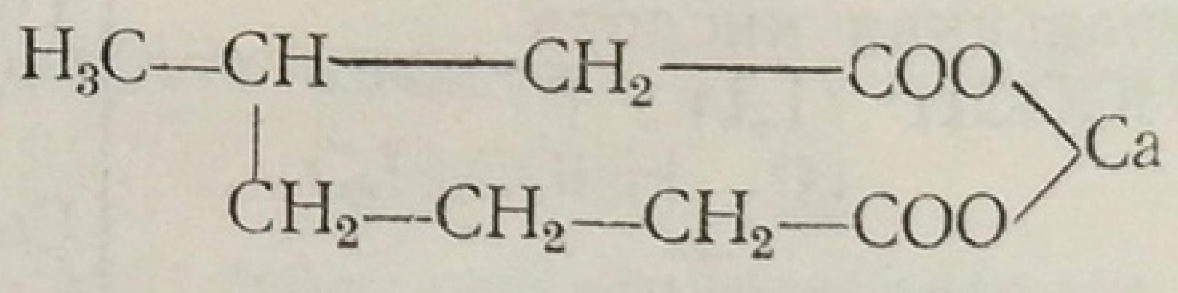
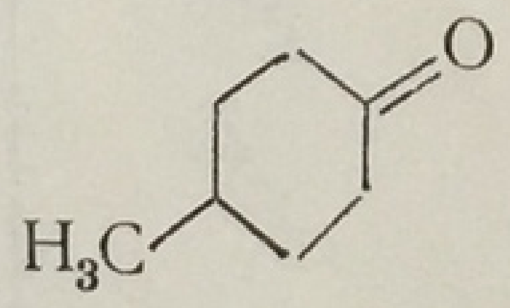
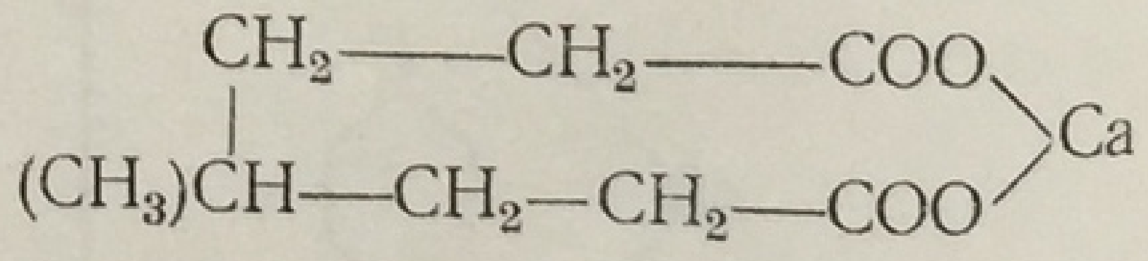
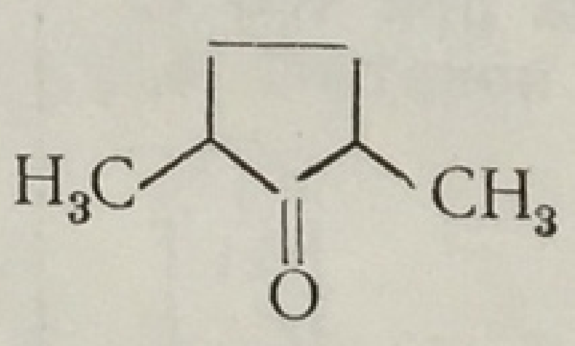
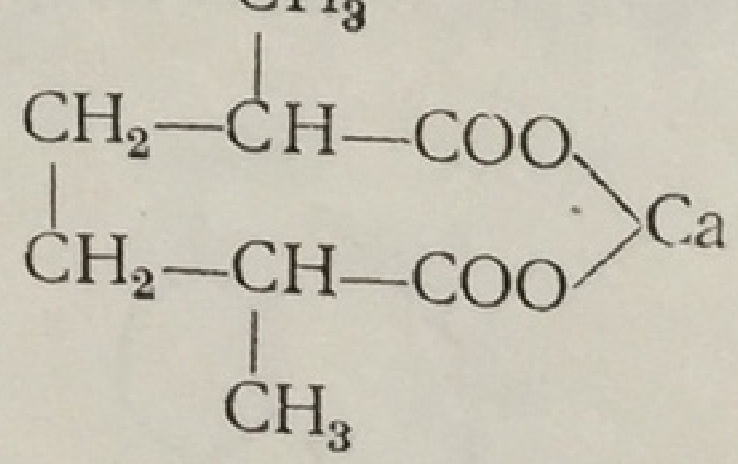
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_6H_{12}O$	Этил-*н*-пропилкетон $C_2H_5COC_3H_7$-*н*	*н*-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH (3)
»	Капроновый альдегид *н*-$C_5H_{11}CHO$	Ca-соль капроновой кислоты (*н*-$C_5H_{11}COO)_2Ca$ (1)
»	То же	Капроновая кислота *н*-$C_5H_{11}COOH$ (1)
$C_6H_6O_2$	2-Ацетилфуран 	Этиловый или метиловый эфиры α-фуранкарбоновой кислоты  (1) R-CH_3 или C_2H_5
C_7		
C_7H_6O	Бензойный альдегид C_6H_5CHO	Ca-соль бензойной кислоты $(C_6H_5COO)_2Ca$
»	То же	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1)
$C_7H_{10}O$	Бицикло-[1,2,2]-гептанон 	Ba-соль *транс*-гексагидротерефталевой кислоты 
»	Бицикло-(1,1,3)-гептанон 	Ca-соль *цис*-гексагидроизофталевой кислоты 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Пропионовая кислота C_2H_5COOH (1)	MnO, 400 °C	66	*67*
Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (1,3)	—	—	*370*
Муравьиная кислота HCOOH (10)	MnO/пемза, MnO, 300—360 °C	50—75	*125, 142*
Уксусная кислота CH_3COOH (4)	ThO_2-аэрогель, 460—466 °C	25—31	*299*
Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$	—	—	*371, 372*
Муравьиная кислота HCOOH (1,1)	TiO_2, 260 °C, нагревание 5 *ч* в ампуле	37	*134*
—	$CaCO_3$	—	*217*
—	Соль высушена при 100 °C	—	*322*

Продолжение

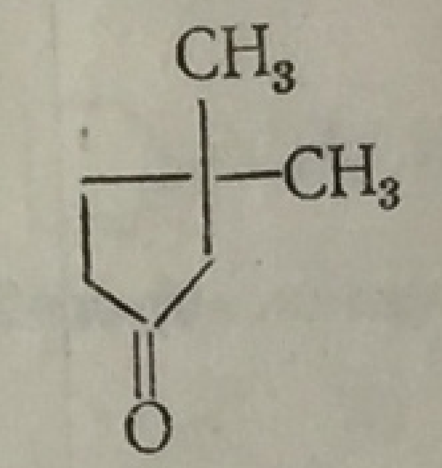
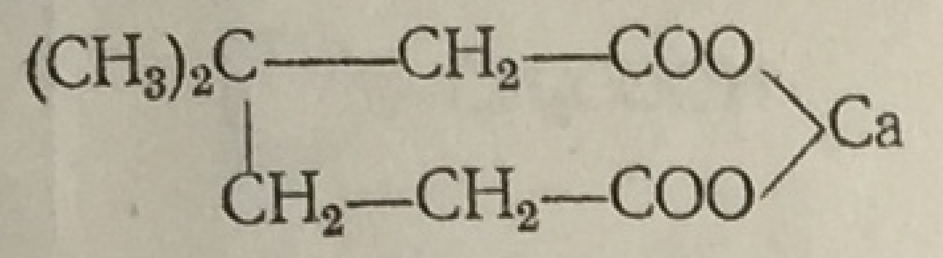
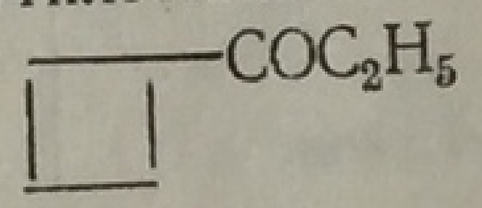
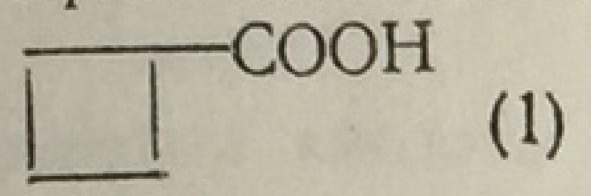
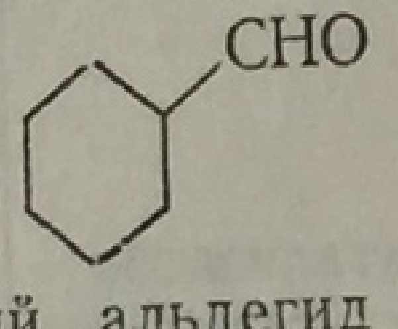
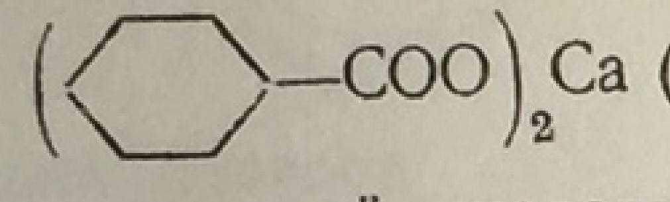
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_7H_{10}O$	Циклопентен-2-илацетальдегид 	Циклопентен-2-уксусная кислота-1  Муравьиная кислота HCOOH	MnO/пемза, 390 °C, разложение в токе CO_2	30	*291*
$C_7H_{12}O$	Циклогептанон 	Fe-соль пробковой кислоты  —	280—400 °C, нагревание 6 *ч* Fe-порошок	24—31	*243*
»	То же	Ca-соль пробковой кислоты  —	В токе инертного газа	34	*323*
»	»	Пробковая кислота  $\begin{matrix}COOH\\(CH_2)_6\\COOH\end{matrix}$ (1) —	ThO_2 (0,066), катализатор предварительно обрабатывается основаниями	15—68	*200*
»	β-Метилциклогексанон 	Ca-соль β-метилпимелиновой кислоты  —	—	—	*195*
»	γ-Метилциклогексанон 	Ca-соль γ-метилпимелиновой кислоты  —	—	—	*195*
»	2,5-Диметилциклопентанон 	Ca-соль α,α′-диметиладипиновой кислоты  —	CaO, разложение в токе CO_2	59—70	*194, 324*

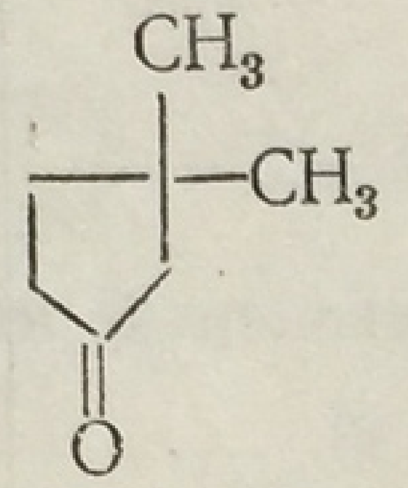
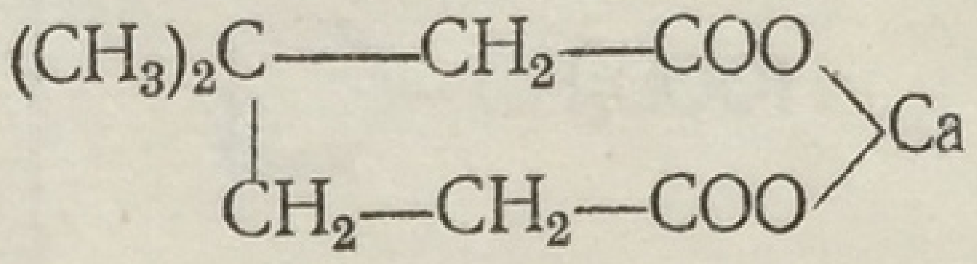
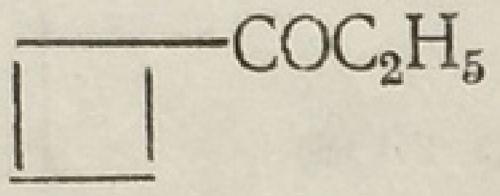
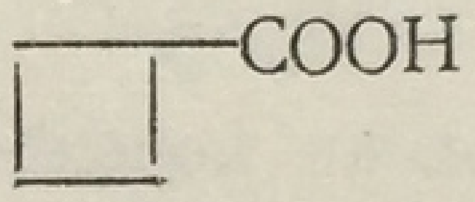
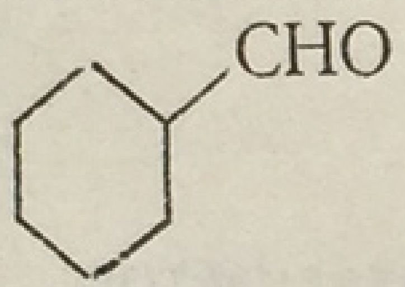
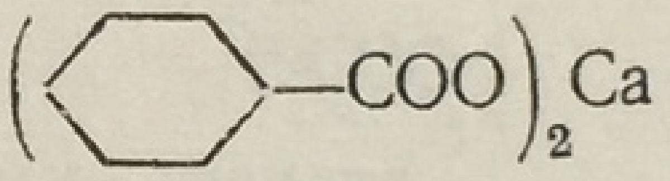
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_7H_{10}O$	Циклопентен-2-илацетальдегид 	Циклопентен-2-уксусная кислота-1 
$C_7H_{12}O$	Циклогептанон 	Fe-соль пробковой кислоты 
»	То же	Ca-соль пробковой кислоты 
»	»	Пробковая кислота  (1)
»	β-Метилциклогексанон 	Ca-соль β-метилпимелиновой кислоты 
»	γ-Метилциклогексанон 	Ca-соль γ-метилпимелиновой кислоты 
»	2,5-Диметилциклопентанон 	Ca-соль α,α′-диметиладипиновой кислоты 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Муравьиная кислота HCOOH	MnO/пемза, 390 °C, разложение в токе CO_2	30	*291*
—	280—400 °C, нагревание 6 *ч* Fe-порошок	24—31	*243*
—	В токе инертного газа	34	*323*
—	ThO_2 (0,066), катализатор предварительно обрабатывается основаниями	15—68	*200*
—	—	—	*195*
—	—	—	*195*
—	CaO, разложение в токе CO_2	59—70	*194, 324*

Продолжение

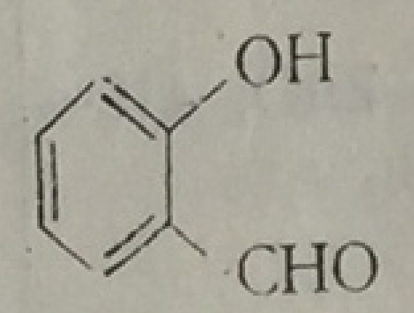
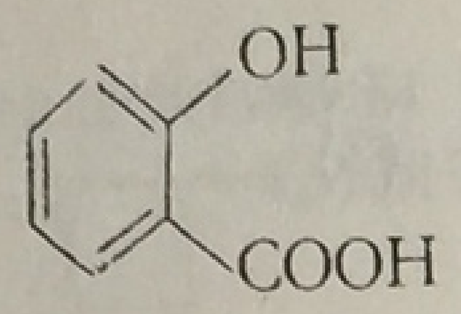
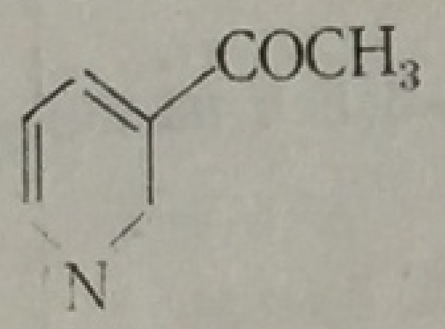
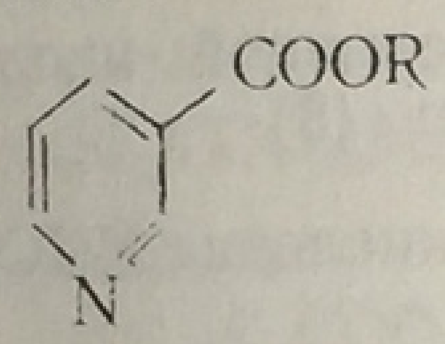
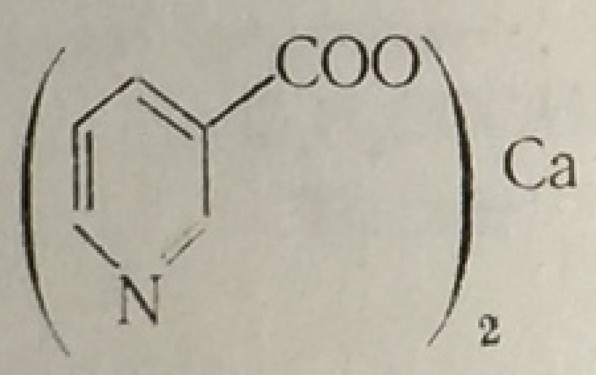
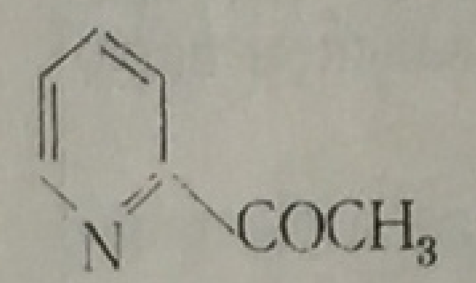
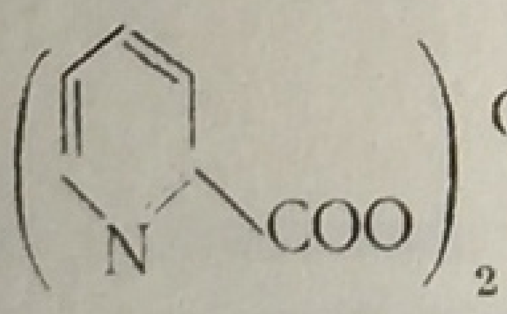
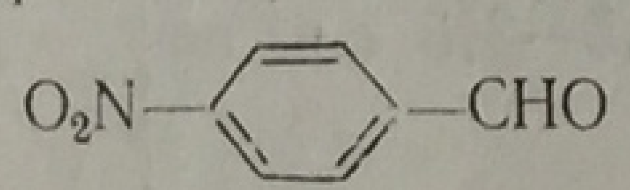
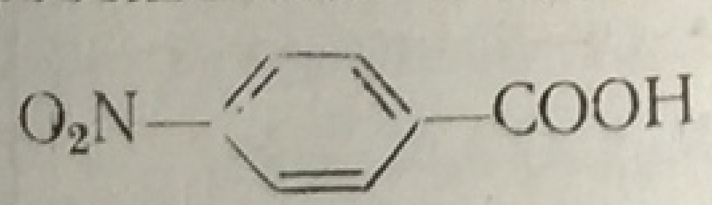
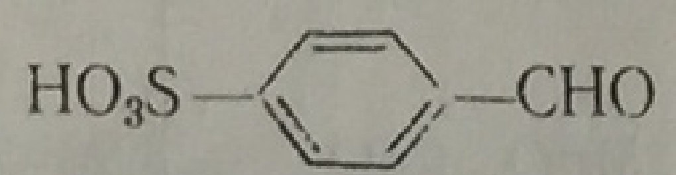
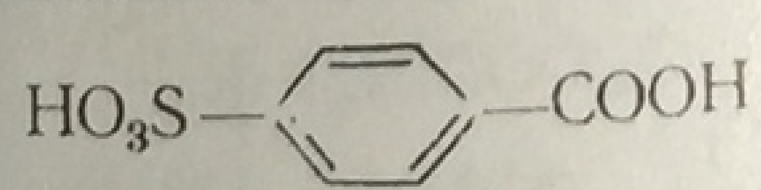
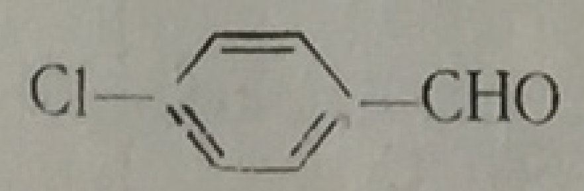
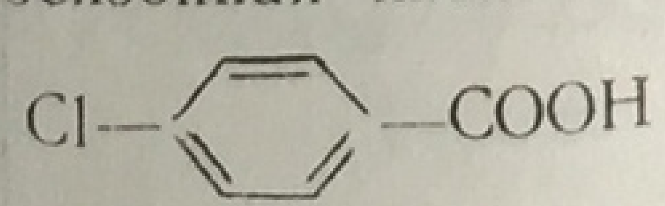
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула					
$C_7H_{12}O$	1,1-Диметилциклопентанон-3 	Ca-соль диметиладипиновой кислоты 	—	—	—	*325*
»	Циклобутилэтилкетон 	Циклобутанкарбоновая кислота  (1)	Пропионовая кислота C_2H_5COOH (3)	$MnO + 30—40\%\ ZnO$, 410—420 °C	50,6	*102*
»	Гексагидробензойный альдегид 	Ca-соль гексагидробензойной кислоты  Ca (1)	Ca-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (1,5)	300—500 °C, вакуум, разложение в токе CO_2	37	*373*
$C_7H_{14}O$	Энантовый альдегид $н\text{-}C_6H_{13}CHO$	Mn-соль энантовой кислоты $(н\text{-}C_6H_{13}COO)_2Mn$ (1)	Mn-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (3)	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	60	*177*
»	То же	Энантовая кислота $н\text{-}C_6H_{13}COOH$	Муравьиная кислота $HCOOH$ (избыток)	MnO, 300—360 °C	60	*125*
»	»	То же (1)	То же (1)	TiO_2, 260 °C, нагревание 5 *ч* в ампуле	<5	*134*
»	Ди-*н*-пропилкетон $(n\text{-}C_3H_7)_2CO$	*н*-Масляная кислота $н\text{-}C_3H_7COOH$	—	ZnO, CdO, $CaCO_3$, 420—500 °C	59—82	*8, 11—13*
»	То же	То же	—	ThO_2, ZrO_2/пемза, Fe_2O_3, FeO, MnO, 400—490°C	50—99	*11, 34, 35, 39, 61, 62, 67*
»	»	»	—	Mn_2O_3, 300—330 °C, нагревание в пенсильванском парафине	70	*85*
»	»	Pb-соль *н*-масляной кислоты $(н\text{-}C_3H_7COO)_2Pb$	—	280 °C, нагревание в расплаве соли	65,7	*170*
»	»	Mn-соль *н*-масляной кислоты $(н\text{-}C_3H_7COO)_2Mn$	—	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	42	*177*
»	»	Ca-соль *н*-масляной кислоты $(н\text{-}C_3H_7COO)_2Ca$	—	580 °C	26	*172*
»	Диизопропилкетон $[(CH_3)_2CH]_2CO$	Изомасляная кислота $(CH_3)_2CHCOOH$	—	ThO_2, ZrO_2, MnO, CdO, 400—450 °C	76—98	*11, 12, 27, 62*
»	То же	То же	—	$CaCO_3$, Al_2O_3, Cr_2O_3, FeO, Fe_2O_3, 450—500 °C	10—39	*8, 11, 13, 34, 61*

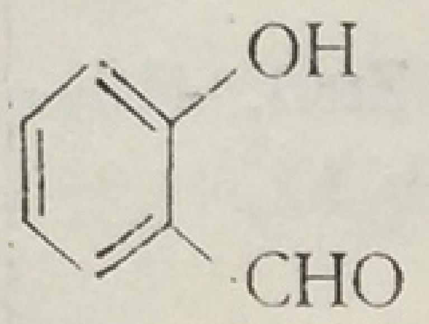
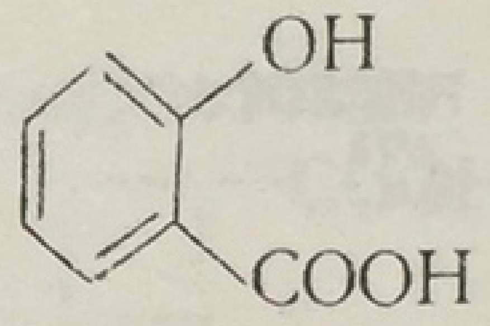
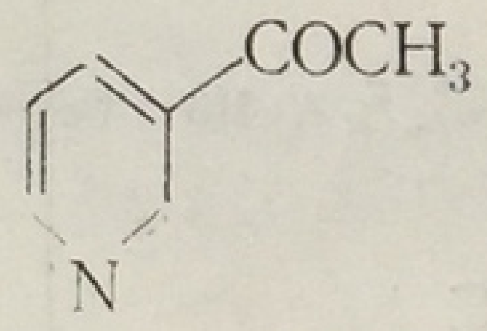
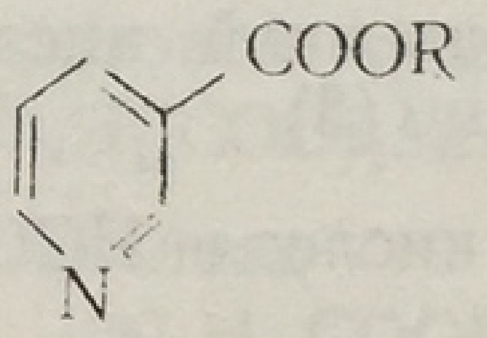
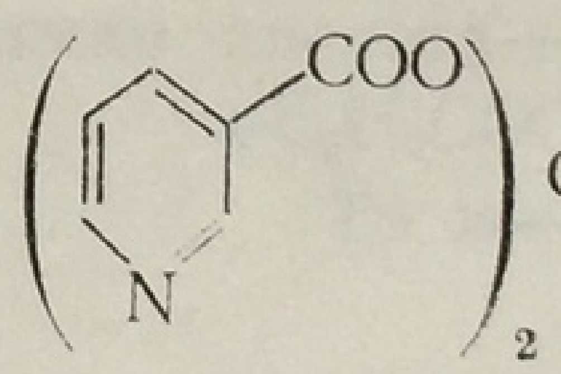
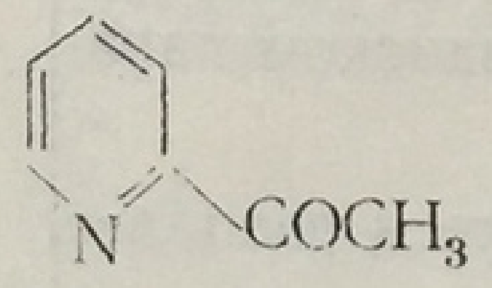
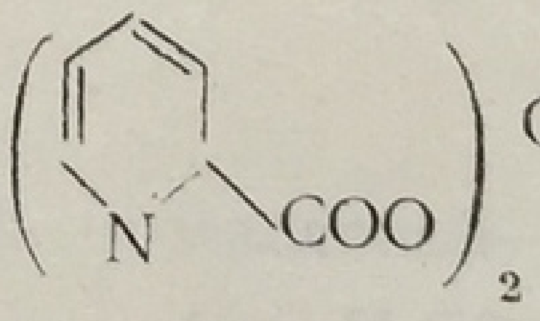
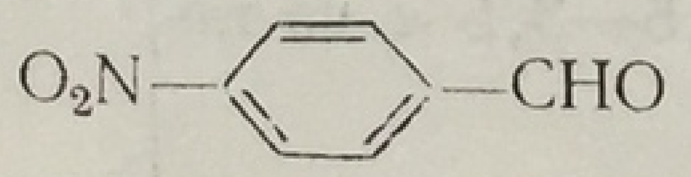
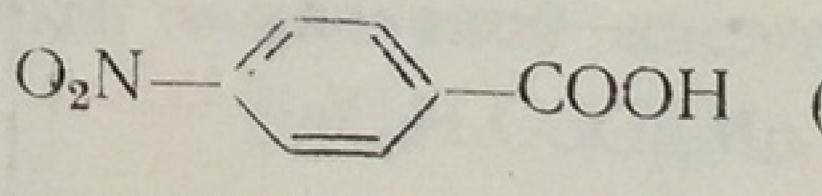
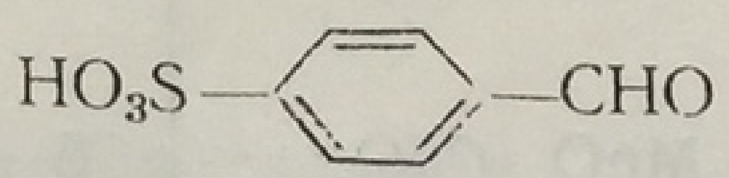
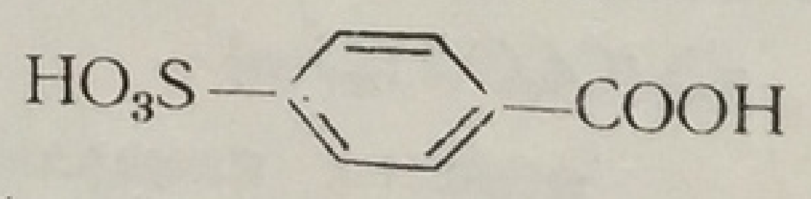
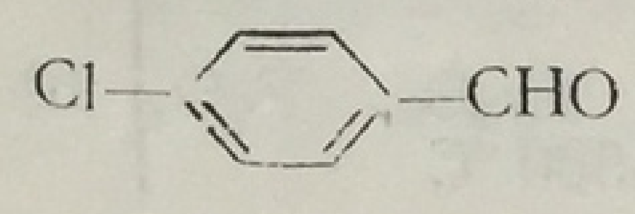
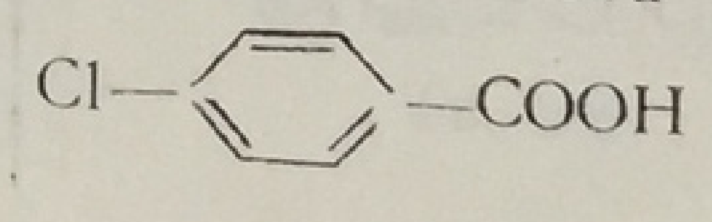
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_7H_{12}O$	1,1-Диметилциклопентанон-3 	Са-соль диметиладипиновой кислоты  $(CH_3)_2C—CH_2—COO$, $CH_2—CH_2—COO$ > Ca
»	Циклобутилэтилкетон 	Циклобутанкарбоновая кислота  (1)
»	Гексагидробензойный альдегид 	Са-соль гексагидробензойной кислоты  (1)
$C_7H_{14}O$	Энантовый альдегид $н\text{-}C_6H_{13}CHO$	Mn-соль энантовой кислоты $(н\text{-}C_6H_{13}COO)_2Mn$ (1)
»	То же	Энантовая кислота $н\text{-}C_6H_{13}COOH$
»	»	То же (1)
»	Ди-*н*-пропилкетон $(n\text{-}C_3H_7)_2CO$	*н*-Масляная кислота $н\text{-}C_3H_7COOH$
»	То же	То же
»	»	»
»	»	Pb-соль *н*-масляной кислоты $(н\text{-}C_3H_7COO)_2Pb$
»	»	Mn-соль *н*-масляной кислоты $(н\text{-}C_3H_7COO)_2Mn$
»	»	Са-соль *н*-масляной кислоты $(н\text{-}C_3H_7COO)_2Ca$
»	Диизопропилкетон $[(CH_3)_2CH]_2CO$	Изомасляная кислота $(CH_3)_2CHCOOH$
»	То же	То же

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	—	—	*325*
Пропионовая кислота C_2H_5COOH (3)	MnO + 30—40% ZnO, 410—420 °C	50,6	*102*
Ca-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (1,5)	300—500 °C, вакуум, разложение в токе CO_2	37	*373*
Mn-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (3)	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	60	*177*
Муравьиная кислота HCOOH (избыток)	MnO, 300—360 °C	60	*125*
То же (1)	TiO_2, 260 °C, нагревание 5 *ч* в ампуле	<5	*134*
—	ZnO, CdO, $CaCO_3$, 420—500 °C	59—82	*8*, *11—13*
—	ThO_2, ZrO_2/пемза, Fe_2O_3, FeO, MnO, 400—490°C	50—99	*11*, *34*, *35*, *39*, *61*, *62*, *67*
—	Mn_2O_3, 300—330 °C, нагревание в пенсильванском парафине	70	*85*
—	280 °C, нагревание в расплаве соли	65,7	*170*
—	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	42	*177*
—	580 °C	26	*172*
—	ThO_2, ZrO_2, MnO, CdO, 400—450 °C	76—98	*11*, *12*, *27*, *62*
—	$CaCO_3$, Al_2O_3, Cr_2O_3, FeO, Fe_2O_3, 450—500 °C	10—39	*8*, *11*, *13*, *34*, *61*

Продолжение

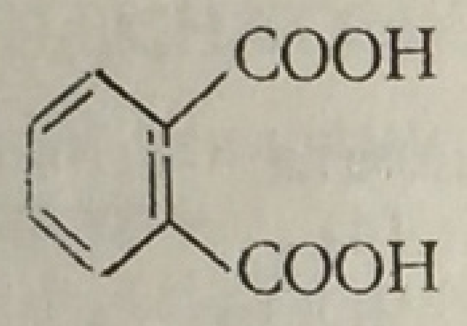
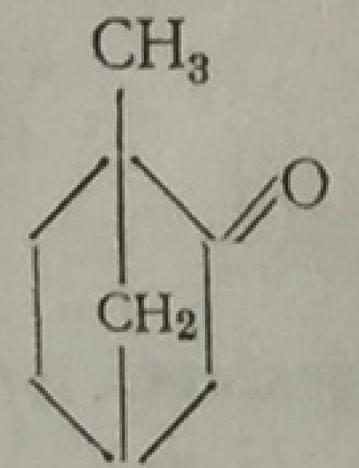
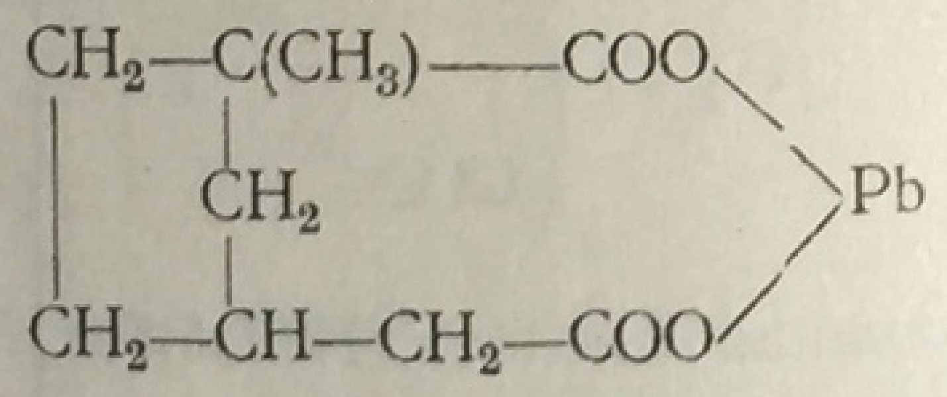
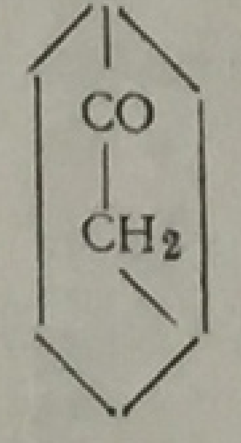
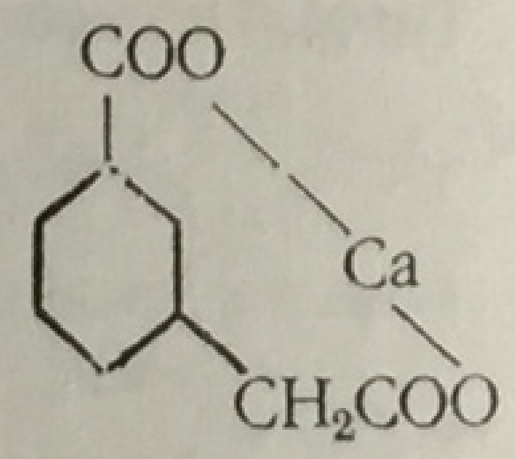
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_7H_{14}O$	Диизопропилкетон $[(CH_3)_2CH]_2CO$	Ca-соль изомасляной кислоты $[(CH_3)_2CHCOO]_2Ca$ —	—	—	*301, 302*
»	Метилпентилкетон $CH_3COC_5H_{11}$-*н*	Ca-соль капроновой кислоты $(н\text{-}C_5H_{11}COO)_2Ca$ Ca-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$	—	—	*305*
$C_7H_6O_2$	*о*-Оксибензойный альдегид 	*о*-Оксибензойная кислота  (1) Муравьиная кислота HCOOH (1,1)	TiO_2, 260 °C, нагревание 5 *ч* в ампуле	92	*134*
$C_7H_{14}O_3$	Диэтоксиацетон $(C_2H_5OCH_2)_2CO$	Ca-соль этоксиуксусной кислоты $(C_2H_5OCH_2COO)_2Ca$ —	Соль высушена при 120 °C, разложение в токе H_2	17	*303*
C_7H_7ON	3-Ацетилпиридин 	Метиловый или этиловый эфир никотиновой кислоты  $R = CH_3, C_2H_5$ Уксусная кислота CH_3COOH (4)	ThO_2/пемза, 520—528 °C	28—36	*299*
»	То же	Ca-соль никотиновой кислоты  Ca (1) Ca-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$ (1,33)	—	—	*361*
»	2-Ацетилпиридин 	Ca-соль пиколиновой кислоты  Ca (1) То же	—	—	*360*
$C_7H_5O_3N$	*п*-Нитробензойный альдегид 	*п*-Нитробензойная кислота  (1) Муравьиная кислота HCOOH (1,1)	TiO_2, 260 °C, нагревание 5 *ч* в ампуле	8	*134*
$C_7H_6O_4S$	*п*-Сульфобензойный альдегид 	Сульфаниловая кислота  То же	То же	22	*134*
C_7H_5OCl	*п*-Хлорбензойный альдегид 	*п*-Хлорбензойная кислота  (1) »	»	41	*134*

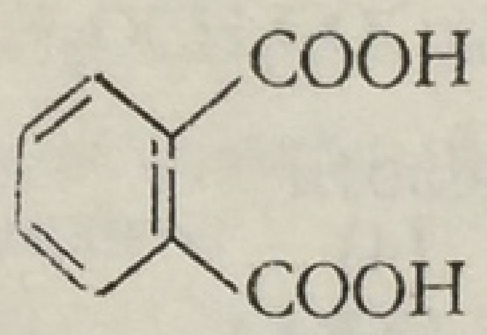
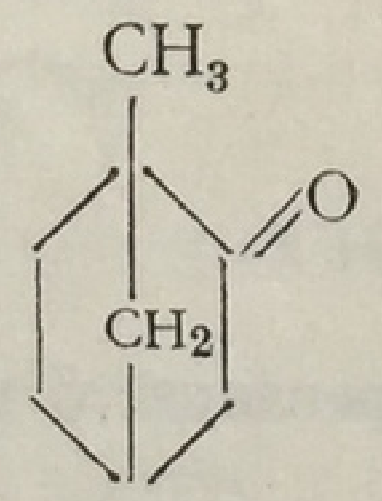
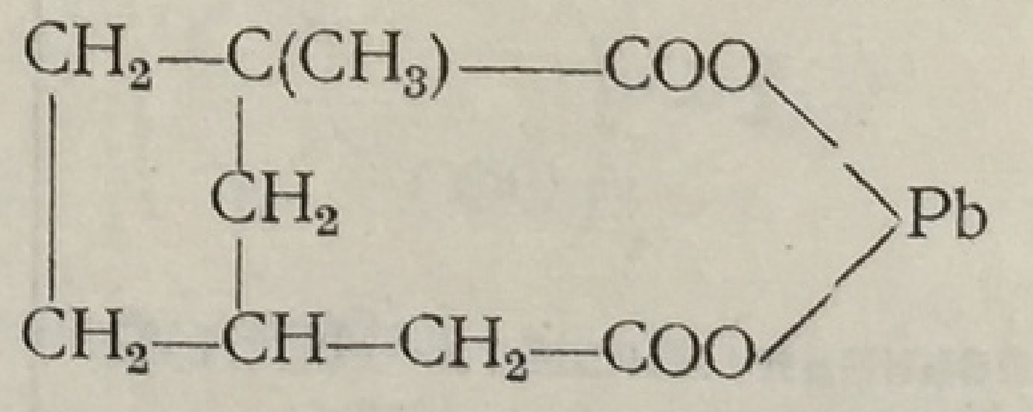
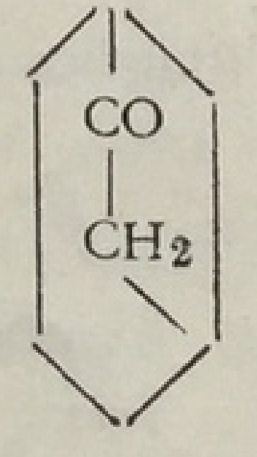
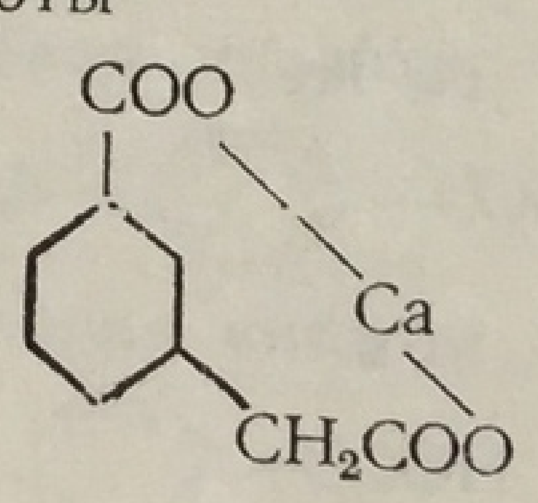
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_7H_{14}O$	Диизопропилкетон $[(CH_3)_2CH]_2CO$	Са-соль изомасляной кислоты $[(CH_3)_2CHCOO]_2Ca$
»	Метилпентилкетон $CH_3COC_5H_{11}$-*н*	Са-соль капроновой кислоты (*н*-$C_5H_{11}COO)_2Ca$
$C_7H_6O_2$	*о*-Оксибензойный альдегид 	*о*-Оксибензойная кислота  (1)
$C_7H_{14}O_3$	Диэтоксиацетон $(C_2H_5OCH_2)_2CO$	Са-соль этоксиуксусной кислоты $(C_2H_5OCH_2COO)_2Ca$
C_7H_7ON	3-Ацетилпиридин 	Метиловый или этиловый эфир никотиновой кислоты  $R = CH_3,\ C_2H_5$
»	То же	Са-соль никотиновой кислоты  Ca (1)
»	2-Ацетилпиридин 	Са-соль пиколиновой кислоты  Ca (1)
$C_7H_5O_3N$	*п*-Нитробензойный альдегид 	*п*-Нитробензойная кислота  (1)
$C_7H_6O_4S$	*п*-Сульфобензойный альдегид 	Сульфаниловая кислота 
C_7H_5OCl	*п*-Хлорбензойный альдегид 	*п*-Хлорбензойная кислота  (1)

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	—	—	*301, 302*
Са-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$	—	—	*305*
Муравьиная кислота HCOOH (1,1)	TiO_2, 260 °C, нагревание 5 *ч* в ампуле	92	*134*
—	Соль высушена при 120 °C, разложение в токе H_2	17	*303*
Уксусная кислота CH_3COOH (4)	ThO_2/пемза, 520—528 °C	28—36	*299*
Са-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$ (1,33)	—	—	*361*
То же	—	—	*360*
Муравьиная кислота HCOOH (1,1)	TiO_2, 260 °C, нагревание 5 *ч* в ампуле	8	*134*
То же	То же	22	*134*
»	»	41	*134*

Продолжение

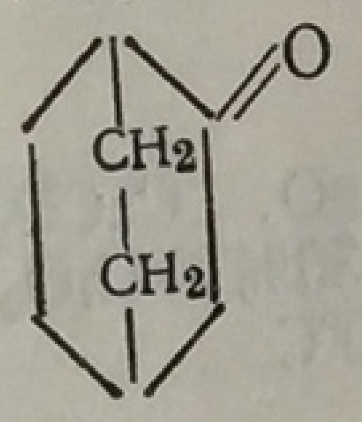
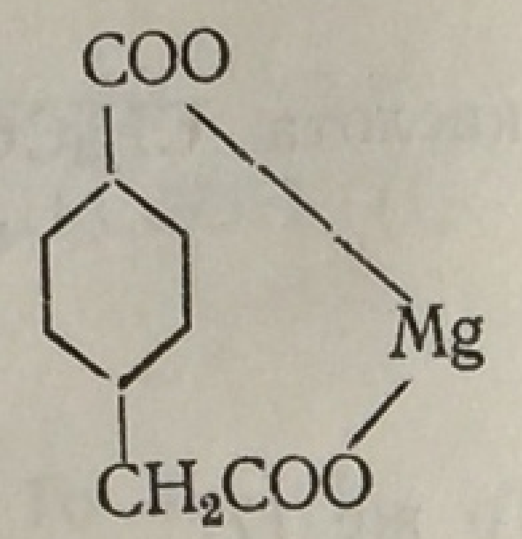
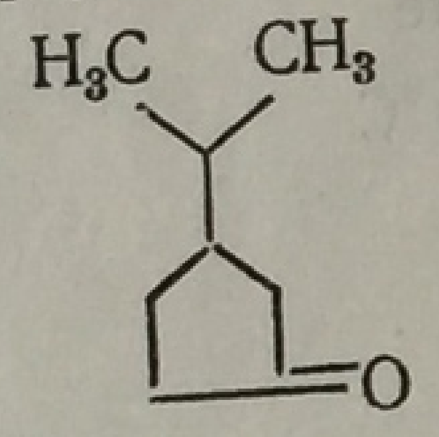
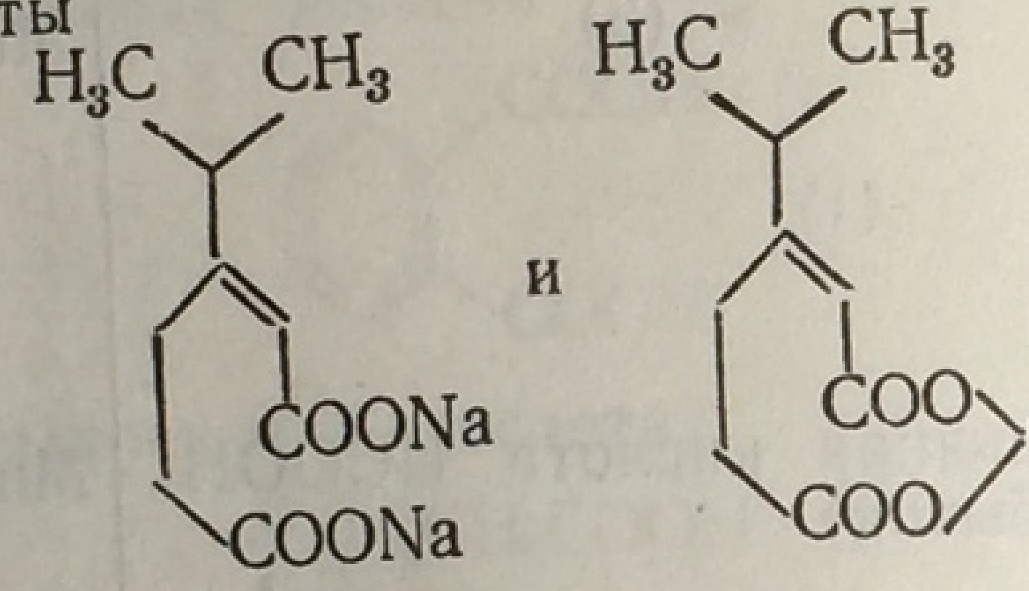
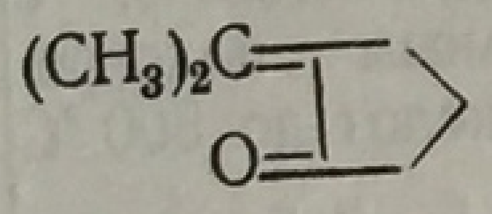
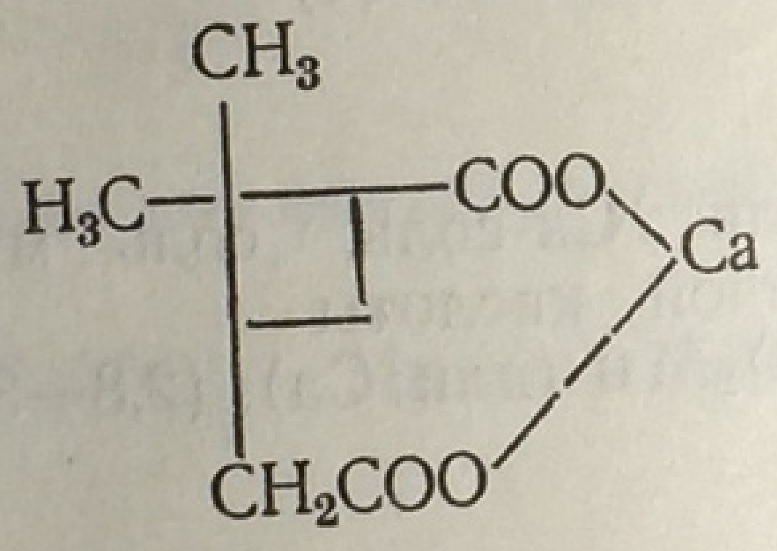
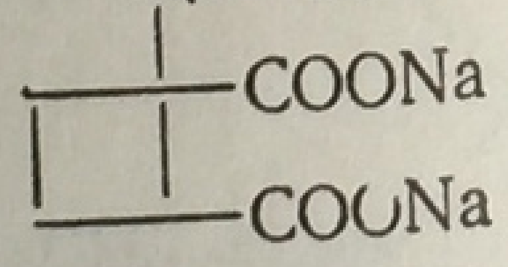
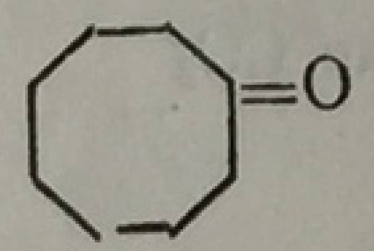
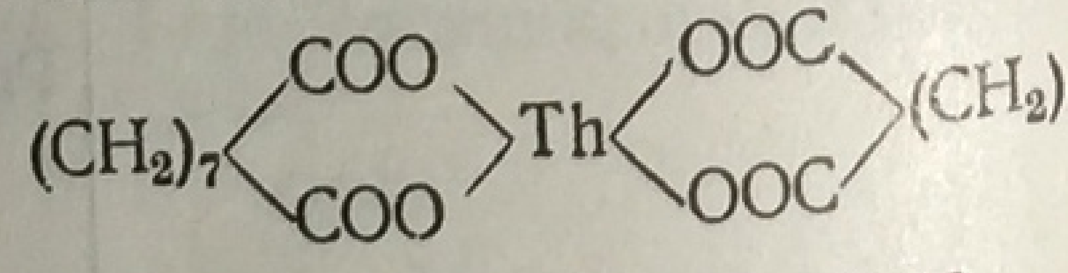
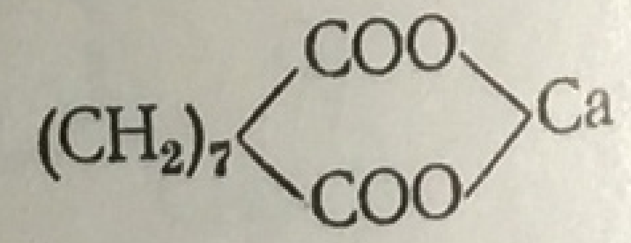
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула					
C_8						
C_8H_8O	Метилфенилкетон $C_6H_5COCH_3$	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1)	Уксусная кислота CH_3COOH (1,4—5)	ThO_2, ZrO_2, MnO, $CaCO_3$, CdO, Fe_2O_3, 30%—ThO_2, Al_2O_3, 400—500°C	53—100	*11, 13, 61, 62, 97, 98, 112, 113, 116*
»	То же	То же (1)	То же (7)	Mn_2O_3, 300—500 °C, в парафине, дифенил- или трикрезилфосфате	75	*85*
»	»	*о*-Фталевая кислота  (1)	» (3)	MnO, 350—400 °C	—	*119*
»	Фенилуксусный альдегид $C_6H_5CH_2CHO$	Фенилуксусная кислота $C_6H_5CH_2COOH$	Муравьиная кислота HCOOH (избыток)	MnO, TiO_2, 300—360 °C	50—75	*125, 131*
»	То же	То же (1)	То же (4)	MnO/асбест, 390—400 °C, с предварительным подогревом паров кислот до 300 °C	68—70	*139*
»	»	Mn- или Ca-соль фенилуксусной кислоты $(C_6H_4CH_2COO)_2$ Mn (или Ca) (1)	Mn- или Ca-соль, соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (или Ca) (2,8—3)	Нагревание 2,5—8,5 *ч* на песочной бане, при атмосферном давлении или в вакууме, в токе CO_2	20—30	*177, 373*
$C_8H_{12}O$	Метилноркамфора  	Pb-соль 3-карбоксиметил-1-метилциклопентан-1-карбоновой кислоты  	—	Разложение в токе CO_2	—	*219*
»	Бицикло-[1,2,3]-октанон  	Ca-соль 3-карбоксициклогексилуксусной кислоты  	—	Разложение в токе CO_2	50	*326, 381*

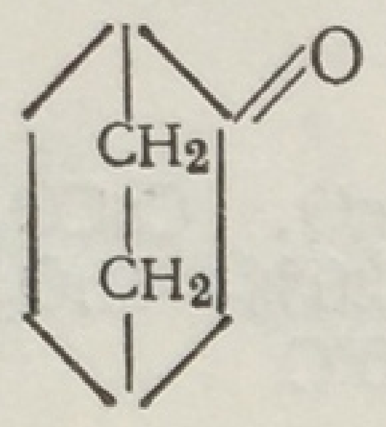
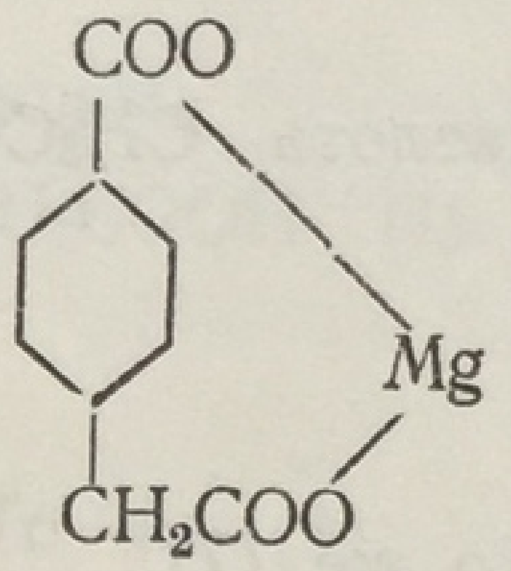
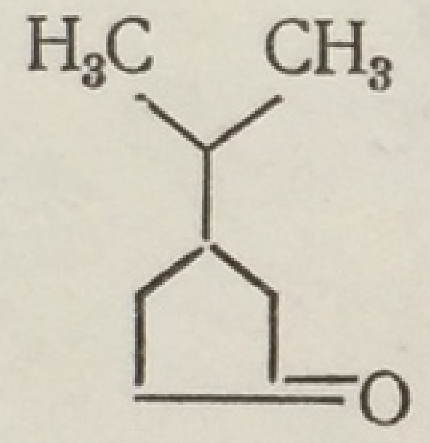
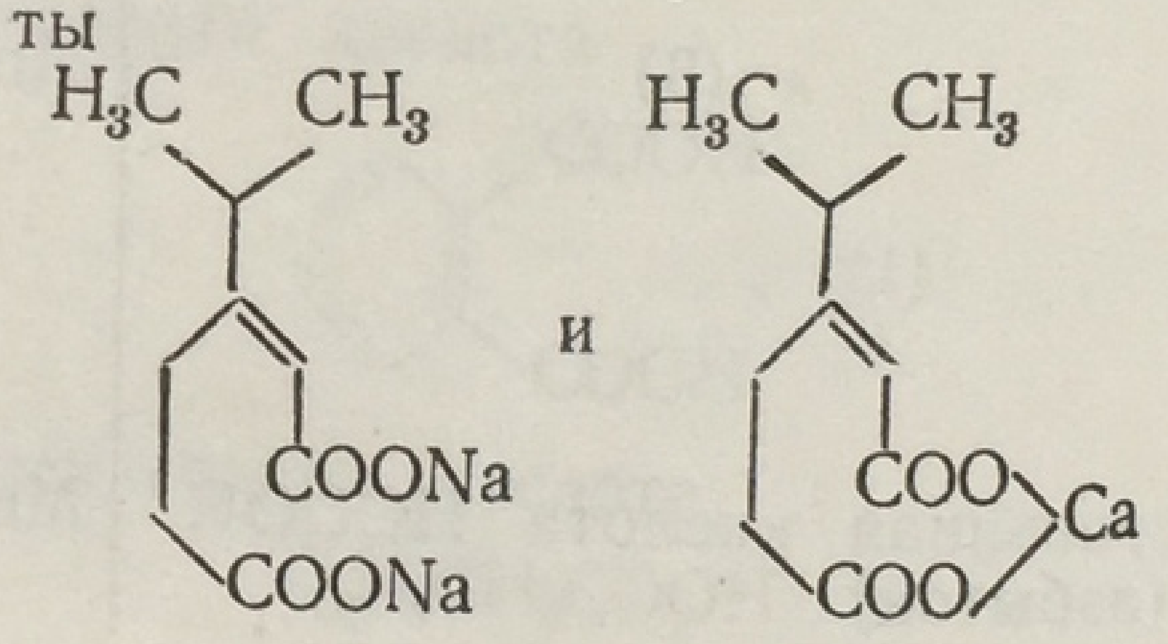
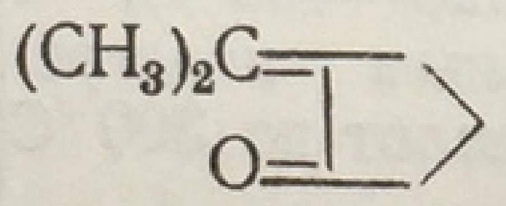
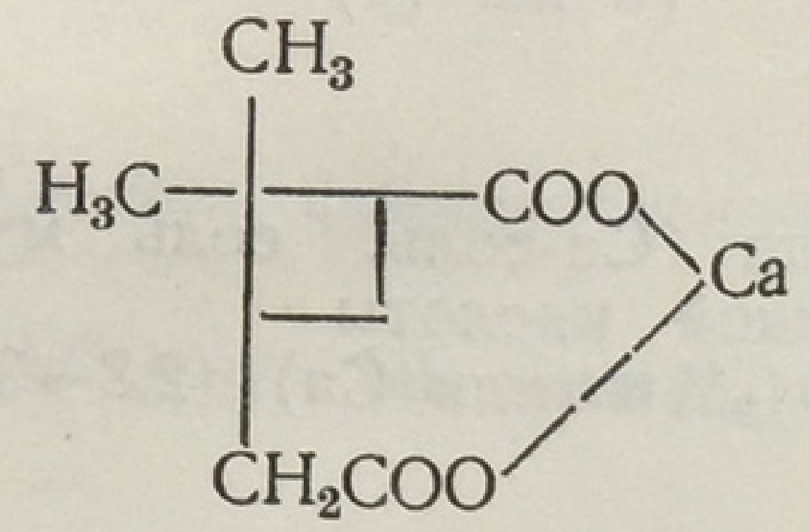
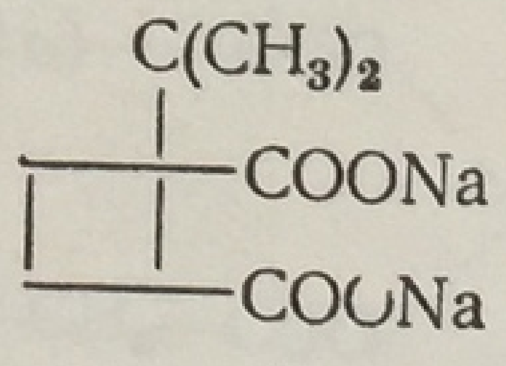
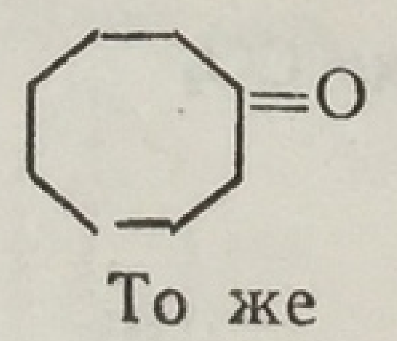
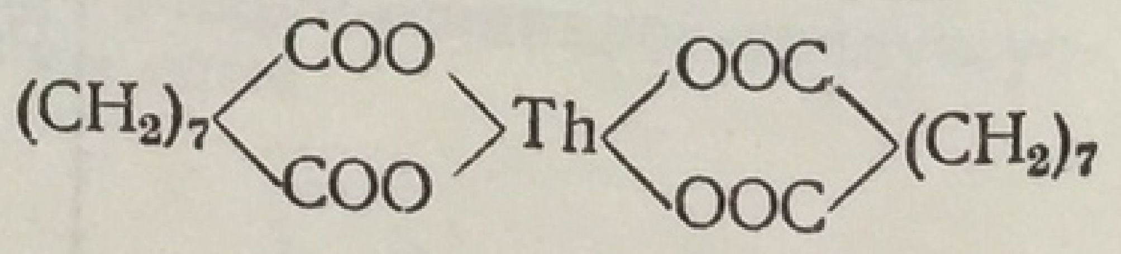
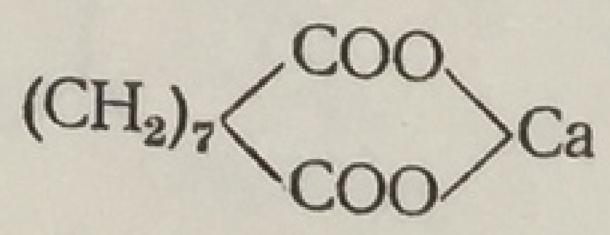
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
C_8		
C_8H_8O	Метилфенилкетон $C_6H_5COCH_3$	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1)
»	То же	То же (1)
»	»	*о*-Фталевая кислота  (1)
»	Фенилуксусный альдегид $C_6H_5CH_2CHO$	Фенилуксусная кислота $C_6H_5CH_2COOH$
»	То же	То же (1)
»	»	Mn- или Ca-соль фенилуксусной кислоты $(C_6H_4CH_2COO)_2$ Mn (или Ca) (1)
$C_8H_{12}O$	Метилноркамфора 	Pb-соль 3-карбоксиметил-1-метилциклопентан-1-карбоновой кислоты  CH₂—C(CH₃)——COO CH₂ Pb CH₂—CH—CH₂—COO
»	Бицикло-[1,2,3]-октанон 	Ca-соль 3-карбоксициклогексилуксусной кислоты  COO Ca CH₂COO

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Уксусная кислота CH_3COOH (1,4—5)	ThO_2, ZrO_2, MnO, $CaCO_3$, CdO, Fe_2O_3, 30%—ThO_2, Al_2O_3, 400—500°C	53—100	*11, 13, 61, 62, 97, 98, 112, 113, 116*
То же (7)	Mn_2O_3, 300—500 °C, в парафине, дифенил- или трикрезилфосфате	75	*85*
» (3)	MnO, 350—400 °C	—	*119*
Муравьиная кислота HCOOH (избыток)	MnO, TiO_2, 300—360 °C	50—75	*125, 131*
То же (4)	MnO/асбест, 390—400 °C, с предварительным подогревом паров кислот до 300 °C	68—70	*139*
Mn- или Ca-соль, соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (или Ca) (2,8—3)	Нагревание 2,5—8,5 *ч* на песочной бане, при атмосферном давлении или в вакууме, в токе CO_2	20—30	*177, 373*
—	Разложение в токе CO_2	—	*219*
—	Разложение в токе CO_2	50	*326, 381*

Продолжение

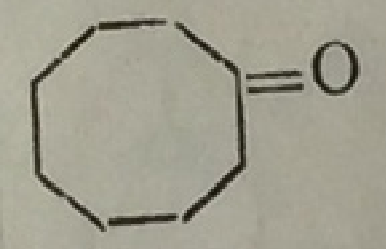
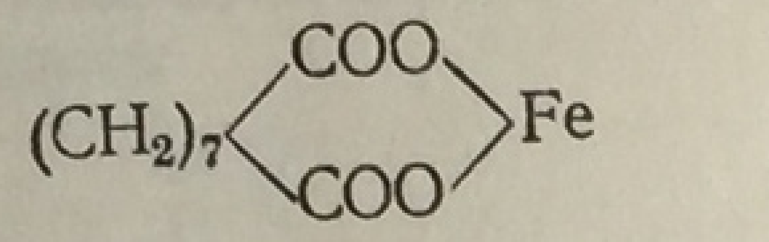
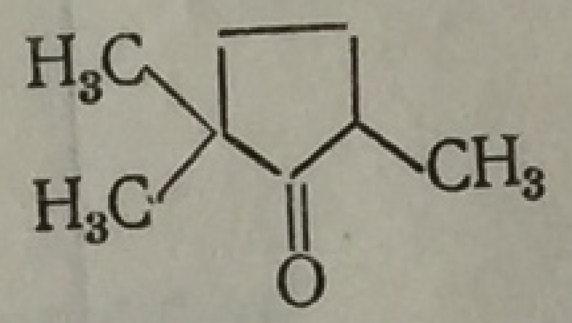
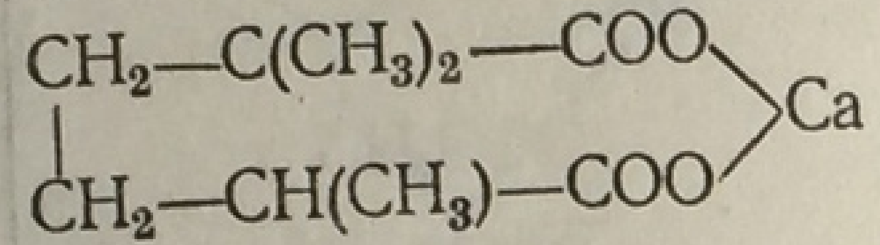
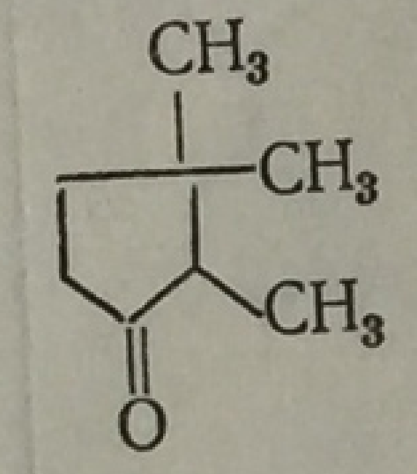
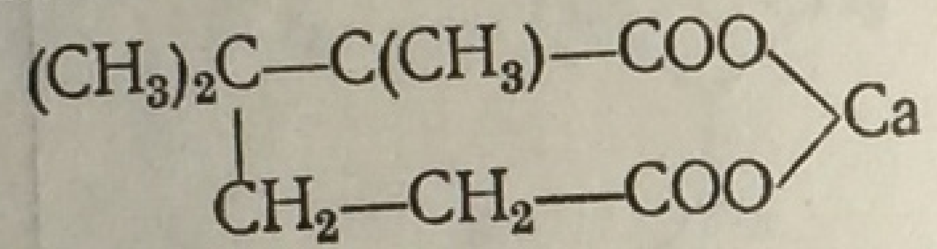
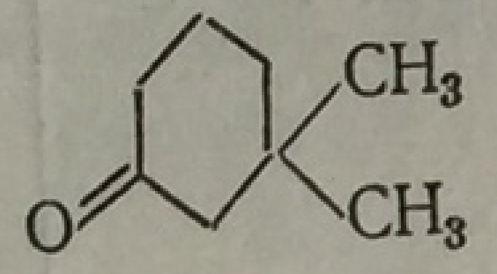
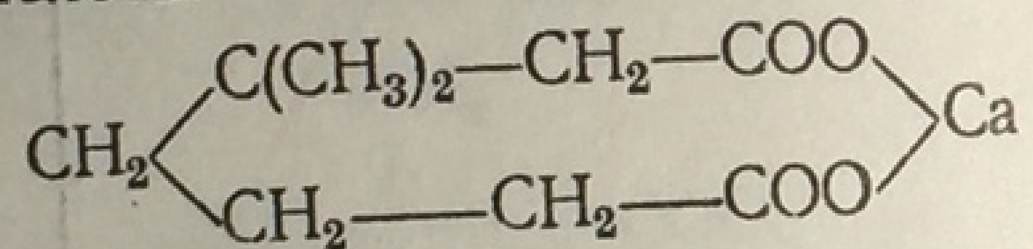
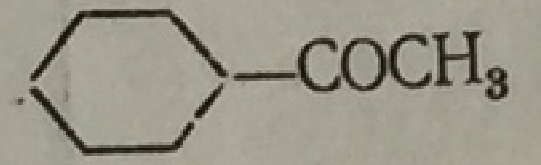
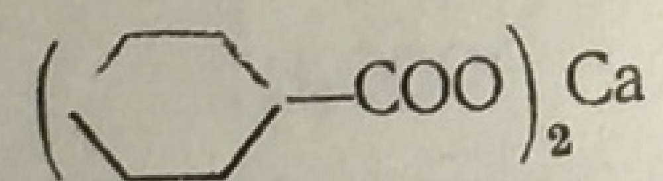
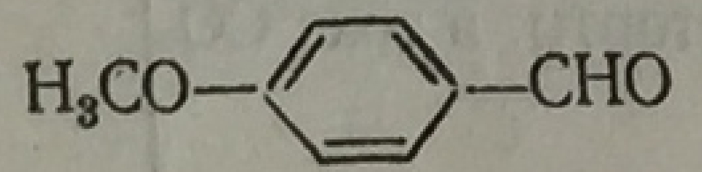
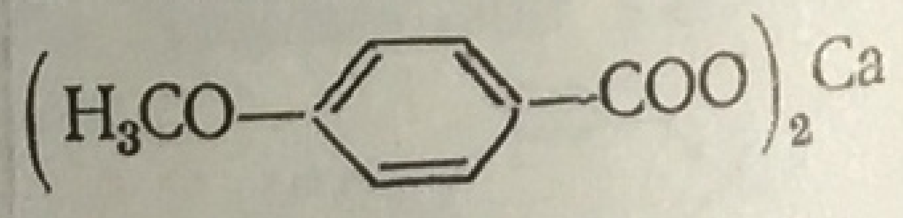
Полученное соединение: суммарная формула	Полученное соединение: название и структурная формула	Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
$C_8H_{12}O$	Бицикло-[2,2,2]-октанон-2 	Mg-соль 4-карбоксициклогексилуксусной кислоты 	—	Разложение в токе CO_2	50—60	*327*
»	Танацетофорон 	Смесь Ca- и Na-солей β-танацетогендикарбоновой кислоты 	—	—	—	*328*
»	1-Изопропиленциклопентанон-2 	Ca-соль пиновой кислоты 	—	Соль высушена при 130 °C	—	*329*
»	То же	Ди-Na-соль 1-изопропилциклобутан-1,2-дикарбоновой кислоты 	—	—	—	*330*
$C_8H_{14}O$	Циклооктанон 	Th-соль азелаиновой кислоты 	—	300 °C, из медной реторты, в присутствии медных опилок	18—25	*203, 227*
»	То же	Ca-соль азелаиновой кислоты 	—	300 °C, из медной или стеклянной реторты, в токе CO_2	10—15	*198, 203, 331*

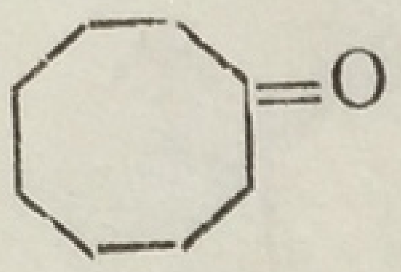
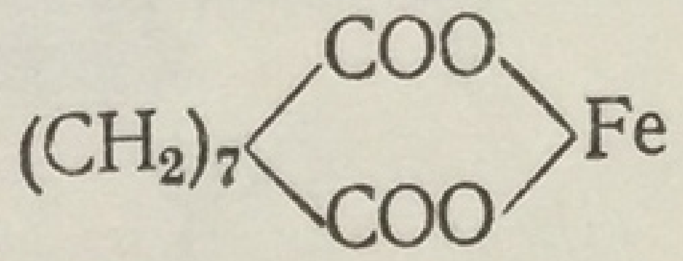
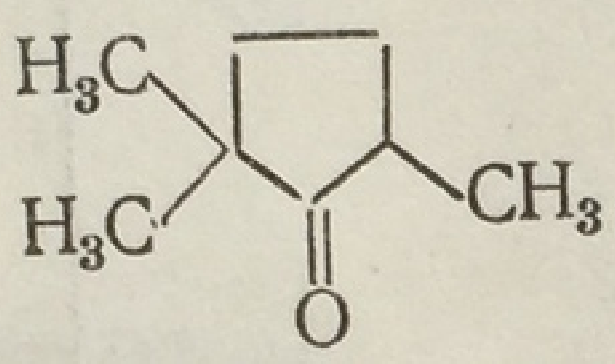
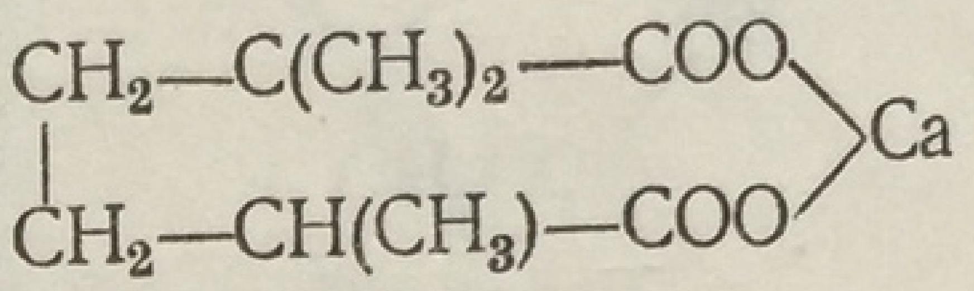
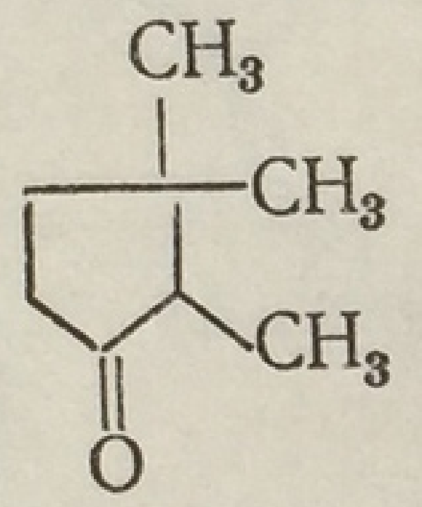
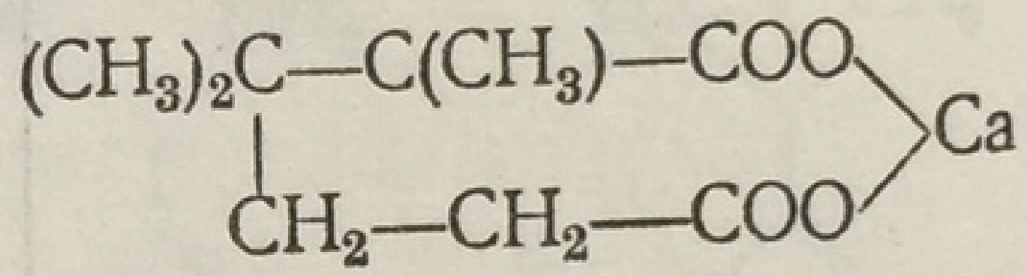
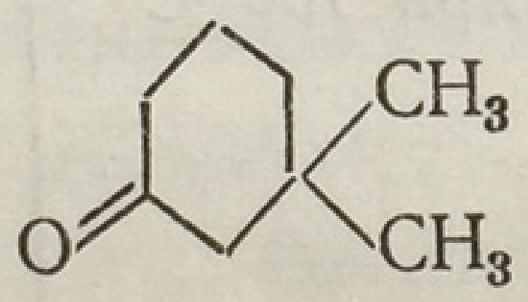
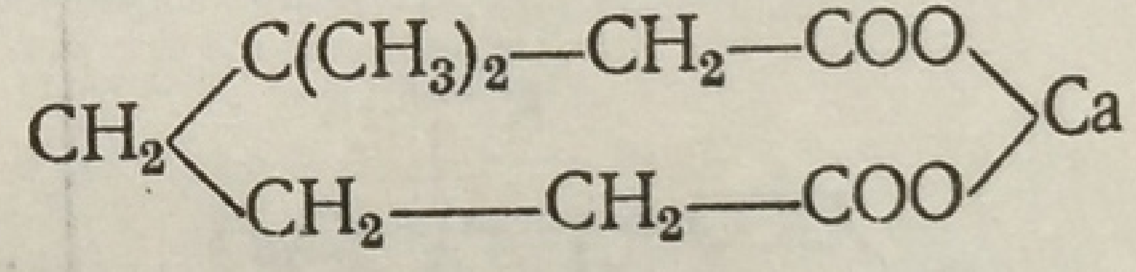
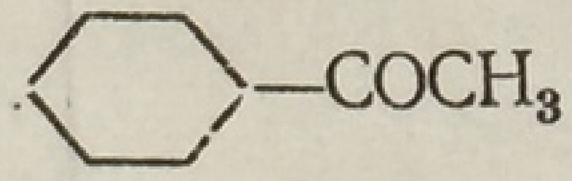
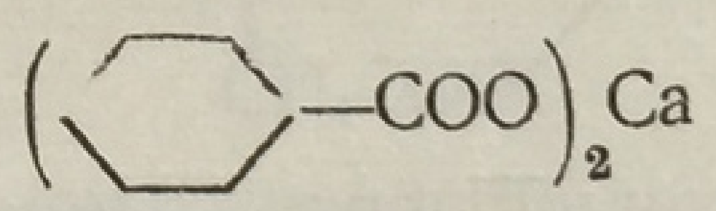
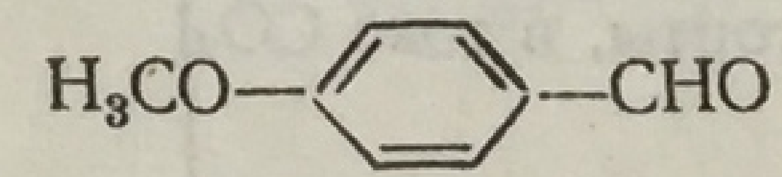
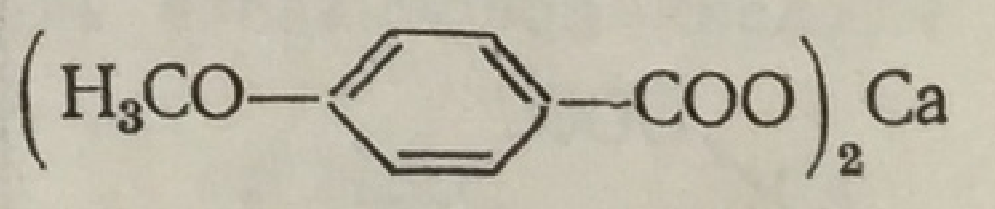
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_8H_{12}O$	Бицикло-[2,2,2]-октанон-2 	Mg-соль 4-карбоксициклогексилуксусной кислоты 
»	Танацетофорон 	Смесь Ca- и Na-солей β-танацетогендикарбоновой кислоты 
»	1-Изопропиленциклопентанон-2 	Ca-соль пиновой кислоты 
»	То же	Ди-Na-соль 1-изопропилциклобутан-1,2-дикарбоновой кислоты 
$C_8H_{14}O$	Циклооктанон 	Th-соль азелаиновой кислоты 
»	То же	Ca-соль азелаиновой кислоты 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	Разложение в токе CO_2	50—60	*327*
—	—	—	*328*
—	Соль высушена при 130 °C	—	*329*
—	—	—	*330*
—	300 °C, из медной реторты, в присутствии медных опилок	18—25	*203, 227*
—	300 °C, из медной или стеклянной реторты, в токе CO_2	10—15	*198, 203, 331*

Продолжение

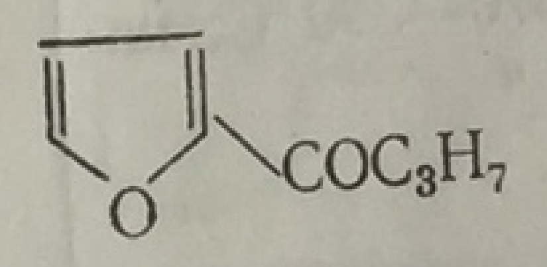
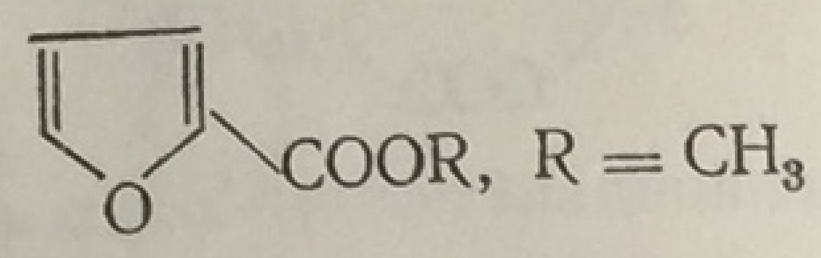
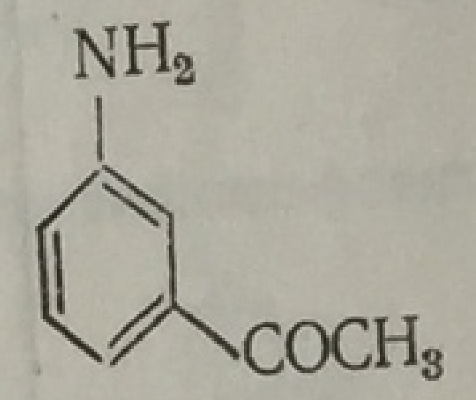
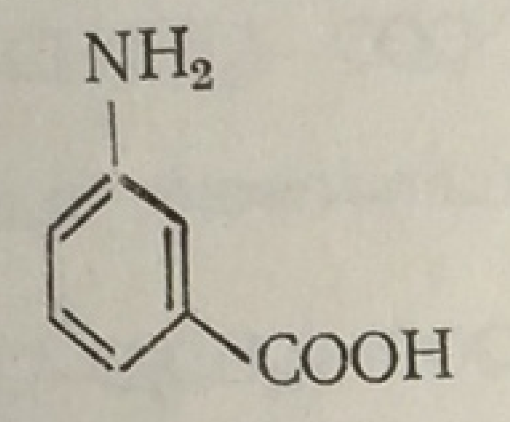
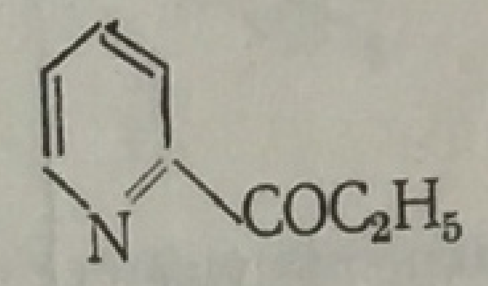
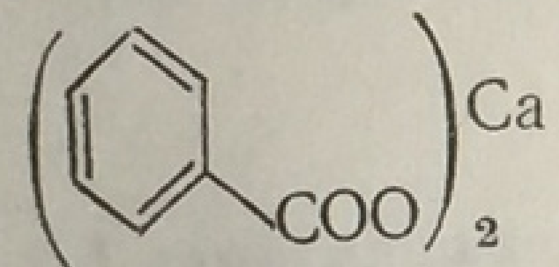
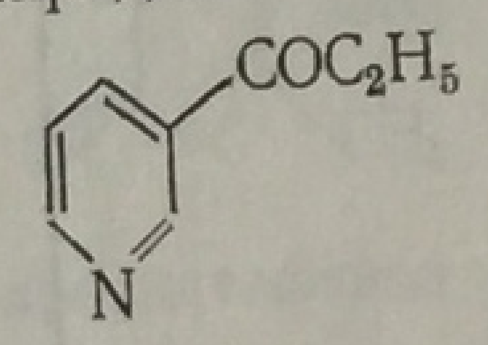
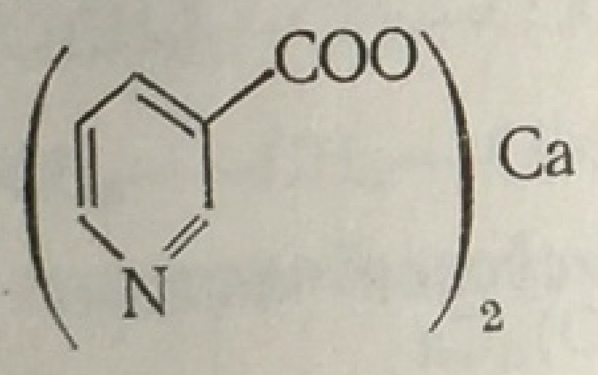
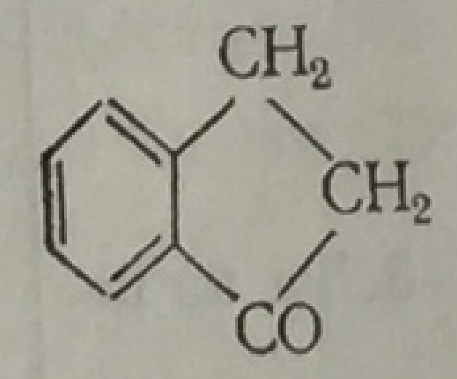
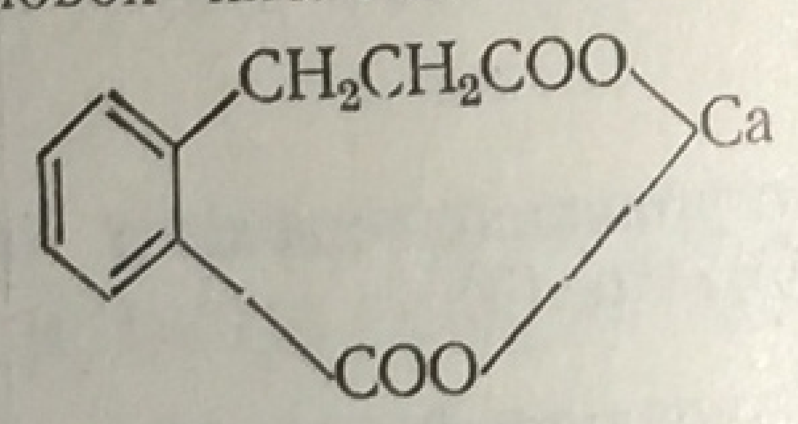
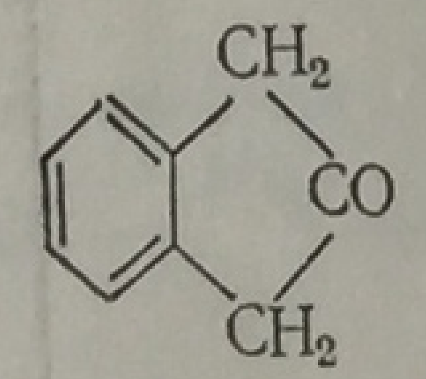
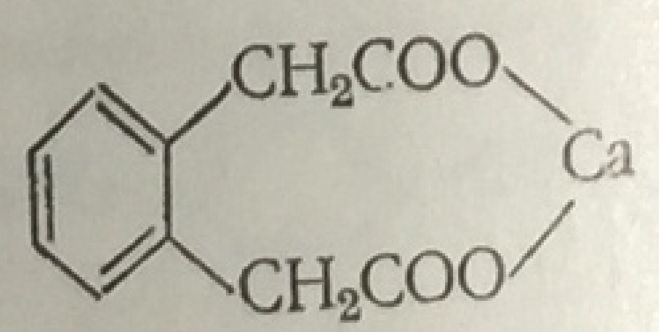
Полученное соединение: суммарная формула	Полученное соединение: название и структурная формула	Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
$C_8H_{14}O$	Циклооктанон 	Fe-соль азелаиновой кислоты  —	$Ba(OH)_2$, 250—300 °C, нагревание 2 *ч*, 370—390 °C, нагревание 20 *ч*	10	*243*
»	1,1,3-Триметилциклопентанон-2 	Са-соль α,α,α′-триметиладипиновой кислоты  —	CaO и NaOH, соль хорошо высушена	—	*332*
»	1,1,2-Триметилциклопентанон-3 	Са-соль α,α,α′-триметиладипиновой кислоты  —	CaO	—	*333*
»	1,1-Диметилциклогексанон-3 	Са-соль β,β-диметилпимелиновой кислоты  —	CaO и NaOH, соль высушена при 120 °C	—	*334*
»	Гексагидроацетофенон 	Са-соль гексагидробензойной кислоты  Са-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$	—	—	*316*
$C_8H_{16}O$	Каприловый альдегид $CH_3(CH_2)_6CHO$	Каприловая кислота $CH_3(CH_2)_6COOH$ Муравьиная кислота HCOOH (избыток)	TiO_2, MnO, 300—360 °C	60—90	*125*, *131*
»	То же	То же	ThO_2, 270—300 °C	25—30	*131*
»	»	Mn-соль каприловой кислоты $[CH_3(CH_2)_6COO]_2Mn$ (1) Mn-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (3)	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	53	*177*
»	»	Са-соль каприловой кислоты $[CH_3(CH_2)_6COO]_2Ca$ (1) Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (2,5)	350 °C, в лауриновом спирте, нагревание 1 *ч*	—	*176*
$C_8H_8O_2$	Анисовый альдегид 	Са-соль анисовой кислоты  —	—	—	*371*, *372*

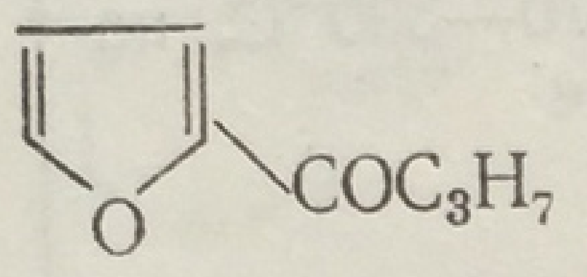
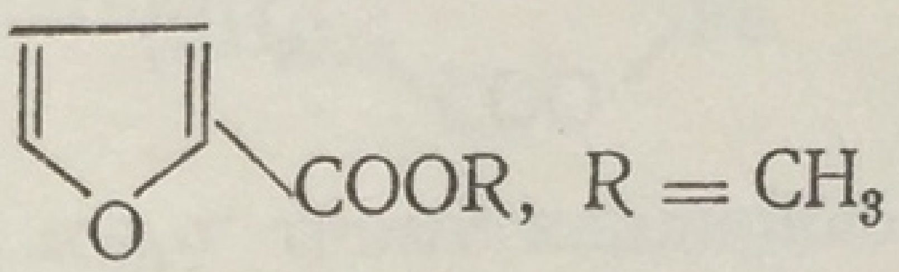
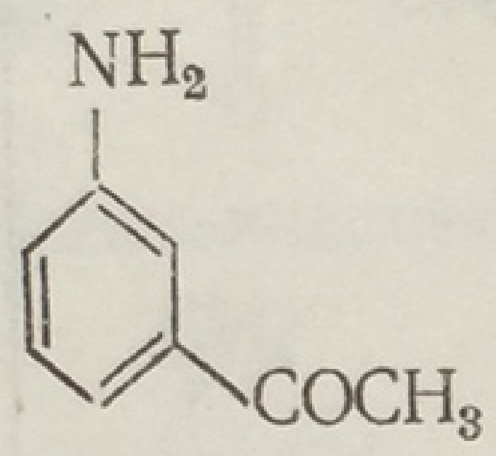
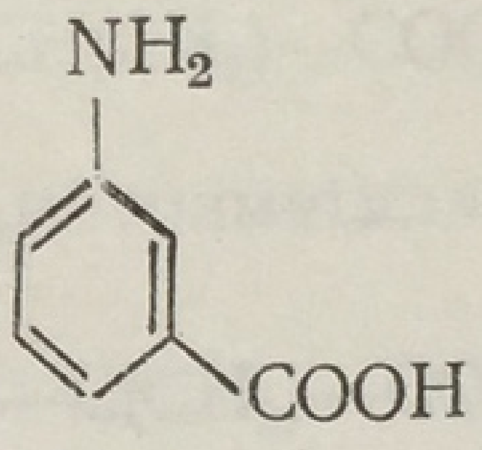
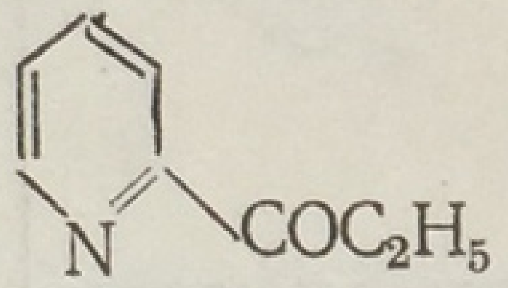
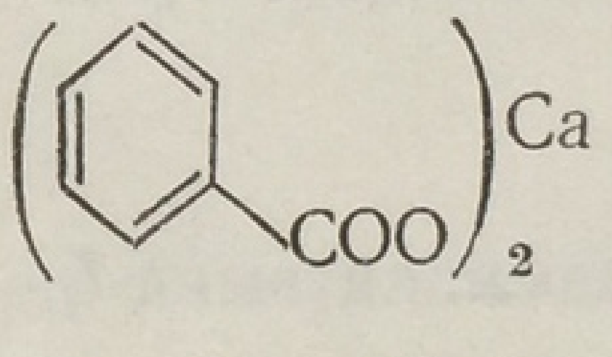
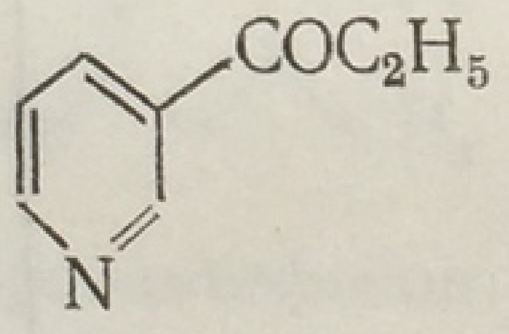
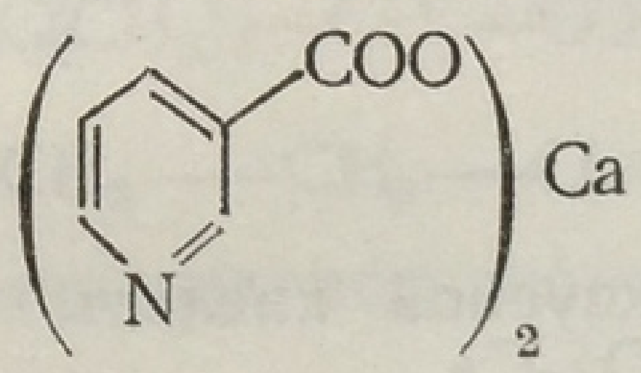
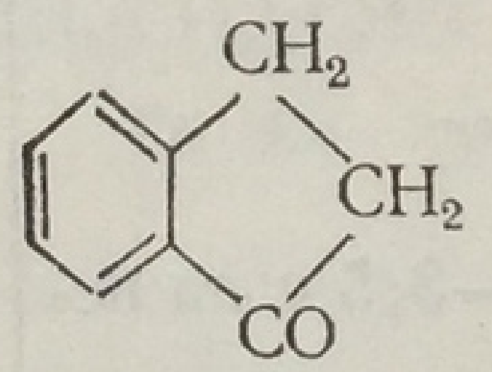
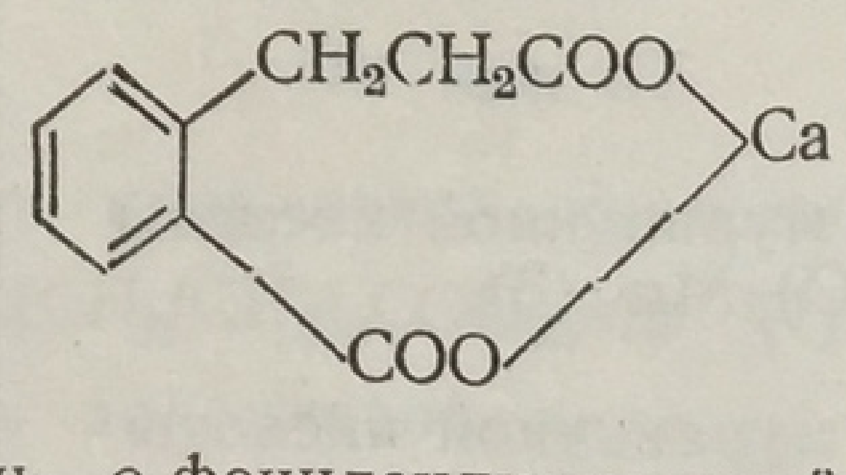
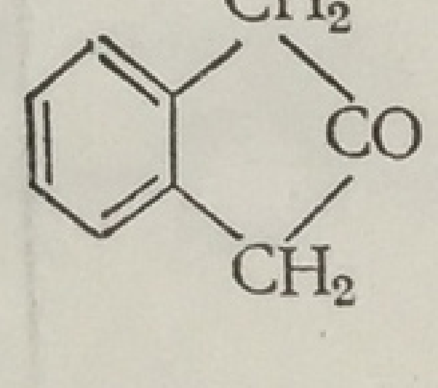
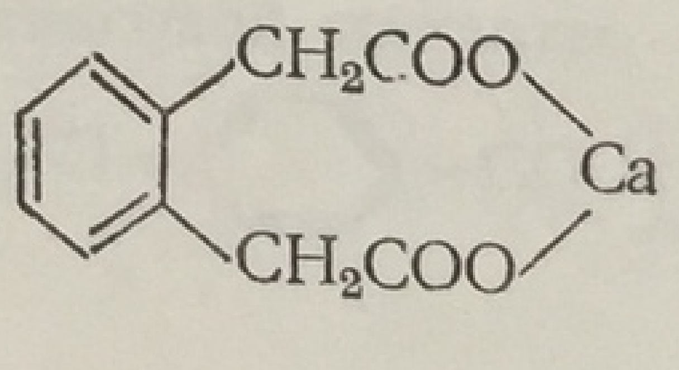
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_8H_{14}O$	Циклооктанон 	Fe-соль азелаиновой кислоты  $(CH_2)_7{<}\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}{>}Fe$
»	1,1,3-Триметилциклопентанон-2 	Ca-соль α,α,α′-триметиладипиновой кислоты  $\begin{matrix}CH_2—C(CH_3)_2—COO\\CH_2—CH(CH_3)—COO\end{matrix}{>}Ca$
»	1,1,2-Триметилциклопентанон-3 	Ca-соль α,α,α′-триметиладипиновой кислоты  $\begin{matrix}(CH_3)_2C—C(CH_3)—COO\\CH_2—CH_2—COO\end{matrix}{>}Ca$
»	1,1-Диметилциклогексанон-3 	Ca-соль β,β-диметилпимелиновой кислоты  $CH_2{<}\begin{matrix}C(CH_3)_2—CH_2—COO\\CH_2—CH_2—COO\end{matrix}{>}Ca$
»	Гексагидроацетофенон 	Ca-соль гексагидробензойной кислоты 
$C_8H_{16}O$	Каприловый альдегид $CH_3(CH_2)_6CHO$	Каприловая кислота $CH_3(CH_2)_6COOH$
»	То же	То же
»	»	Mn-соль каприловой кислоты $[CH_3(CH_2)_6COO]_2Mn$ (1)
»	»	Ca-соль каприловой кислоты $[CH_3(CH_2)_6COO]_2Ca$ (1)
$C_8H_8O_2$	Анисовый альдегид 	Ca-соль анисовой кислоты 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	$Ba(OH)_2$, 250—300 °C, нагревание 2 *ч*, 370—390 °C, нагревание 20 *ч*	10	*243*
—	CaO и NaOH, соль хорошо высушена	—	*332*
—	CaO	—	*333*
—	CaO и NaOH, соль высушена при 120 °C	—	*334*
Ca-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$	—	—	*316*
Муравьиная кислота HCOOH (избыток)	TiO_2, MnO, 300—360 °C	60—90	*125*, *131*
То же	ThO_2, 270—300 °C	25—30	*131*
Mn-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (3)	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	53	*177*
Ca-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (2,5)	350 °C, в лауриновом спирте, нагревание 1 *ч*	—	*176*
—	—	—	*371*, *372*

Продолжение

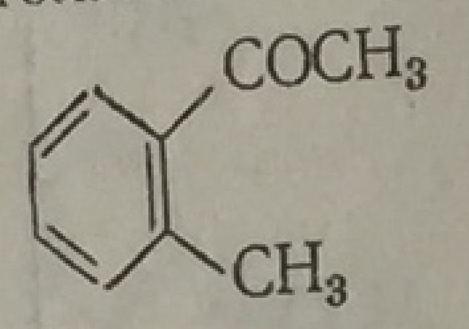
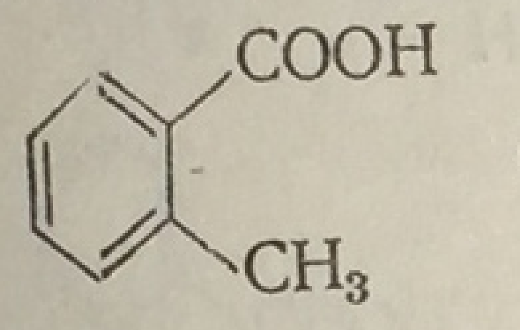
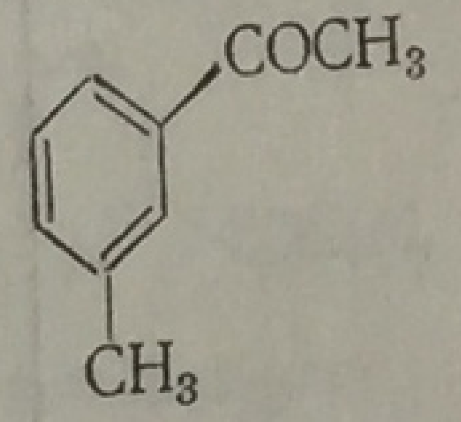
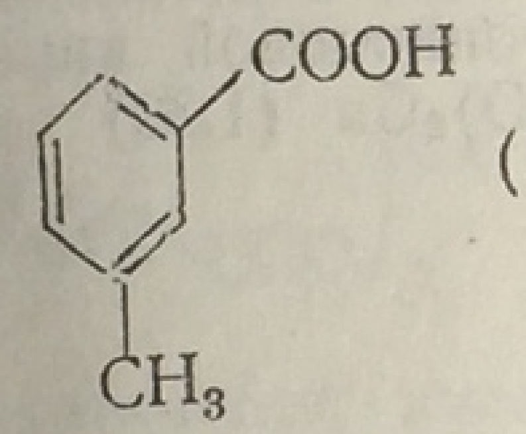
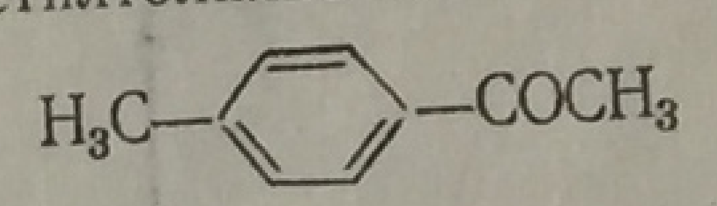
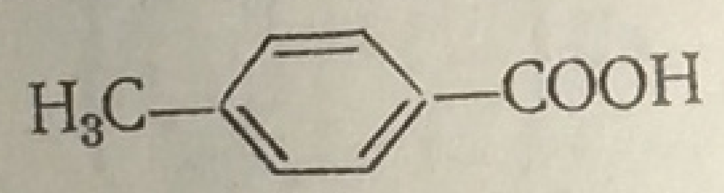
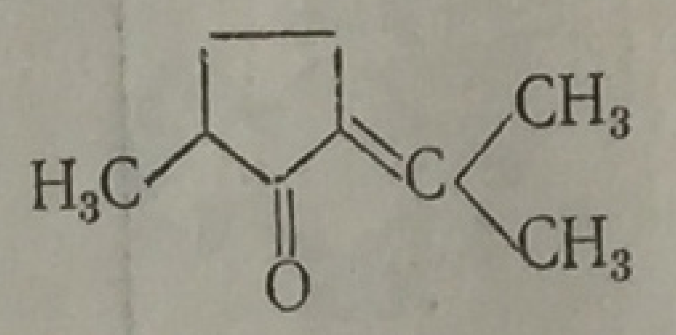
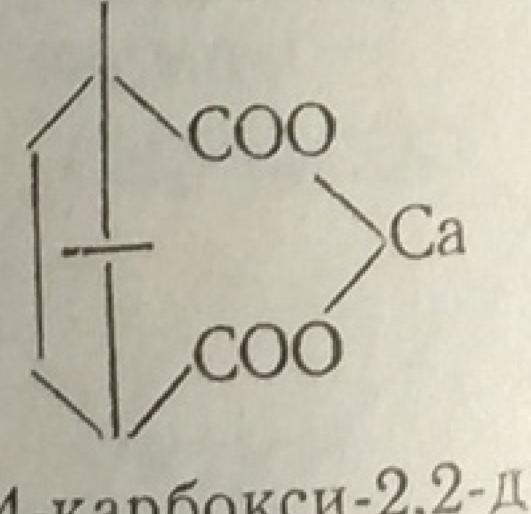
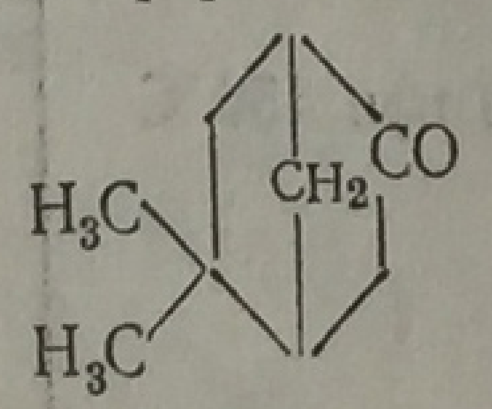
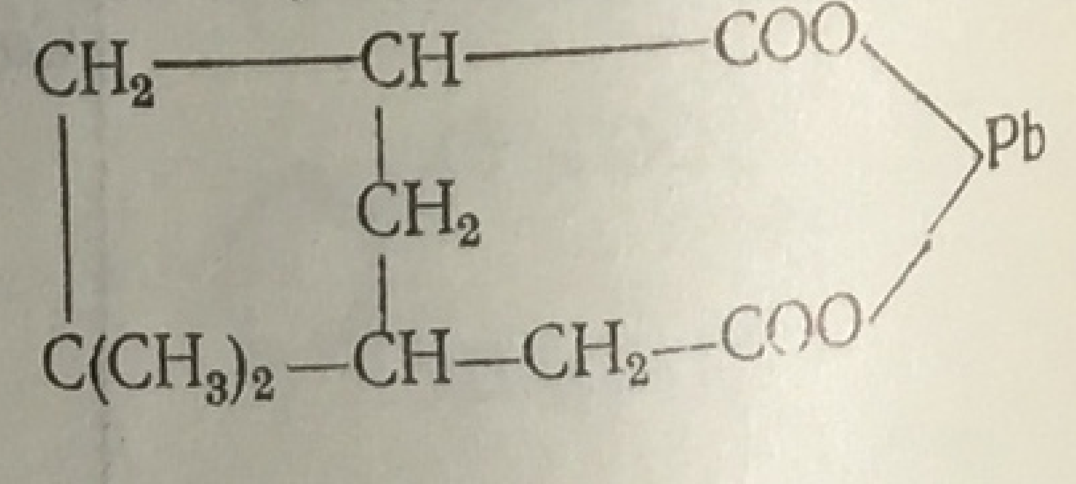
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_8H_{10}O_2$	2-Бутирилфуран 	Метиловый или этиловый эфир α-фуранкарбоновой кислоты  C_2H_5 (1) *н*-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH (4)	ThO_2-аэрогель, 462—473 °C	11—12	*299*
C_8H_9ON	*м*-Аминоацетофенон 	*м*-Аминобензойная кислота  Уксусная кислота CH_3COOH	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*117*, *118*
»	α-Этилпиридилкетон 	Ca-соль пиколиновой кислоты  (1) Ca-соль пропионовой кислоты $(C_2H_5COO)_2Ca$ (1,33)	—	34	*362*
»	β-Этилпиридилкетон 	Ca-соль никотиновой кислоты  То же	—	40	*363*
C_9					
C_9H_8O	α-Гидриндон 	Ca-соль β-(2-карбоксифенил)-пропионовой кислоты  —	280 °C	100	*335*
»	β-Гидриндон 	Ca-соль *о*-фенилендиуксусной кислоты  —	Соль высушена при 150 °C	—	*336*, *337*

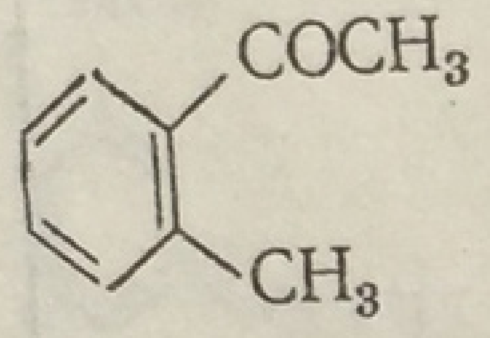
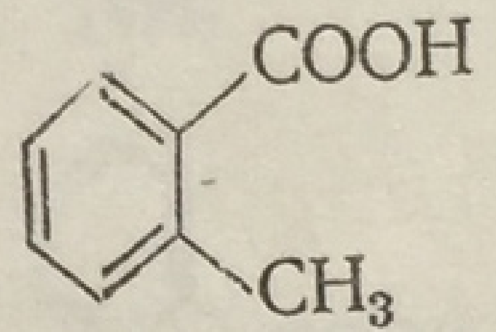
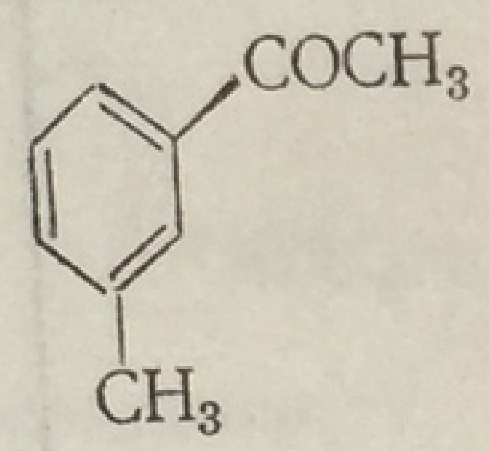
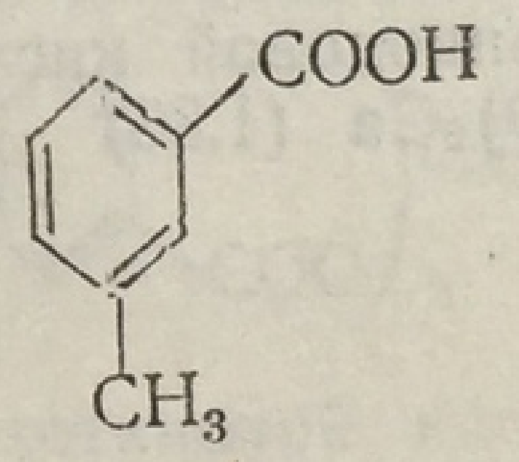
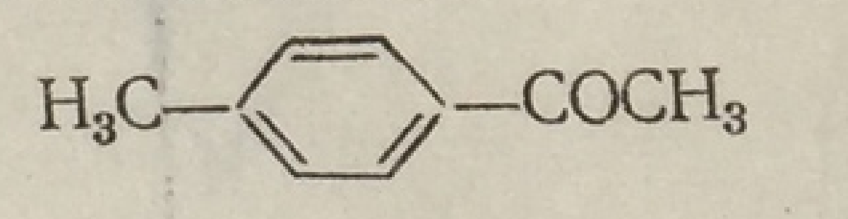
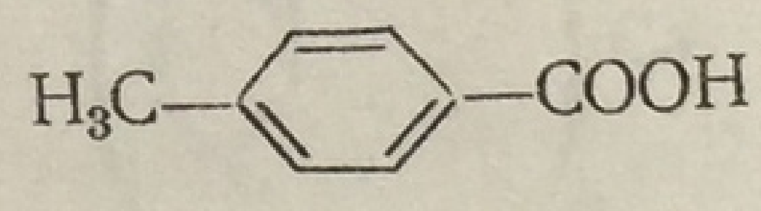
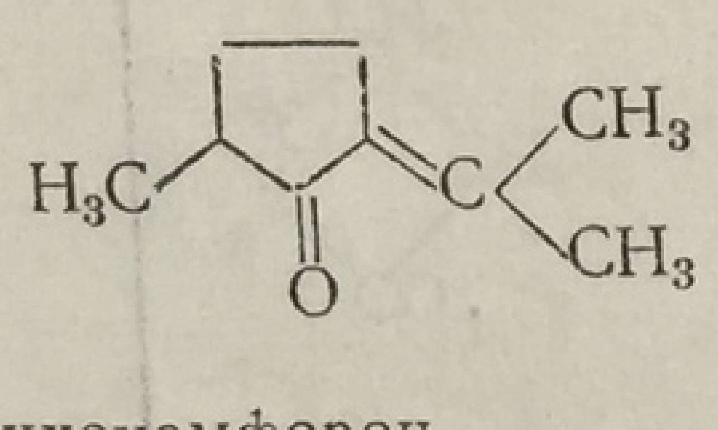
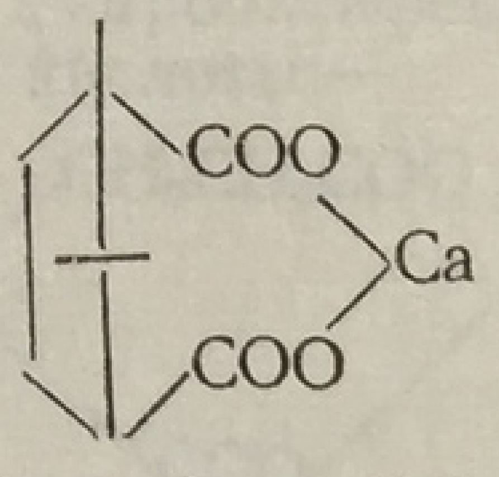
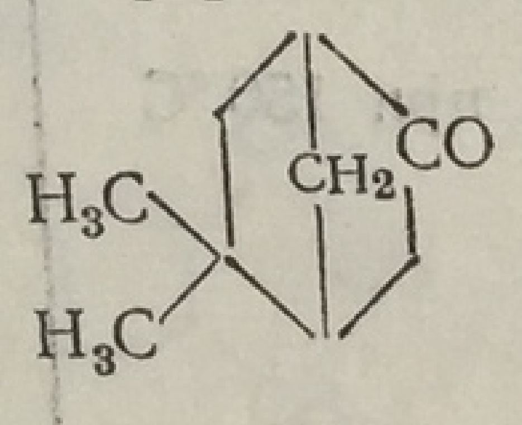
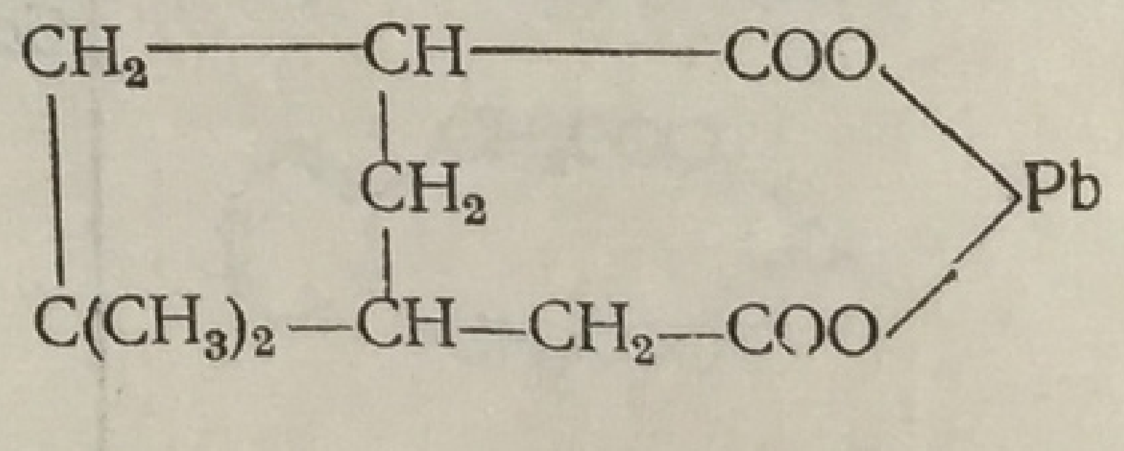
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_8H_{10}O_2$	2-Бутирилфуран 	Метиловый или этиловый эфир α-фуранкарбоновой кислоты  C_2H_5 (1)
C_8H_9ON	*м*-Аминоацетофенон 	*м*-Аминобензойная кислота 
»	α-Этилпиридилкетон 	Са-соль пиколиновой кислоты  (1)
»	β-Этилпиридилкетон 	Са-соль никотиновой кислоты 
C_9		
C_9H_8O	α-Гидриндон 	Са-соль β-(2-карбоксифенил)-пропионовой кислоты 
»	β-Гидриндон 	Са-соль *о*-фенилендиуксусной кислоты 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
н-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH (4)	ThO_2-аэрогель, 462—473 °C	11—12	*299*
Уксусная кислота CH_3COOH	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*117*, *118*
Ca-соль пропионовой кислоты $(C_2H_5COO)_2Ca$ (1,33)	—	34	*362*
То же	—	40	*363*
—	280 °C	100	*335*
—	Соль высушена при 150 °C	—	*336*, *337*

Продолжение

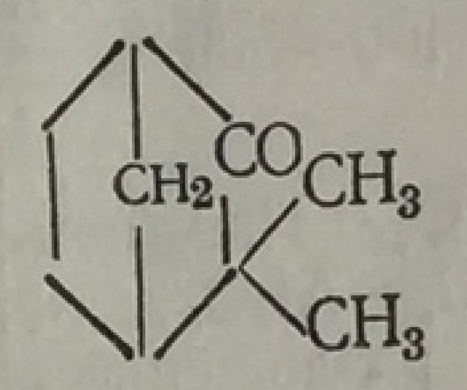
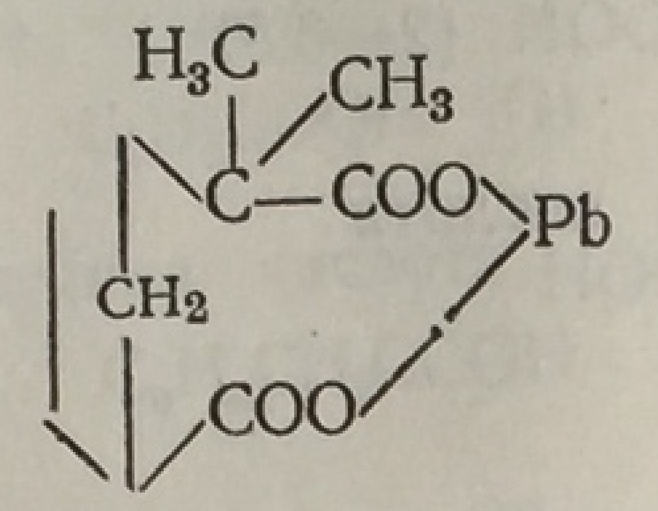
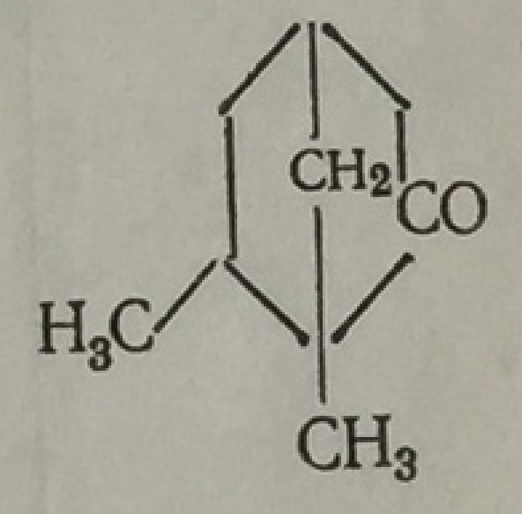
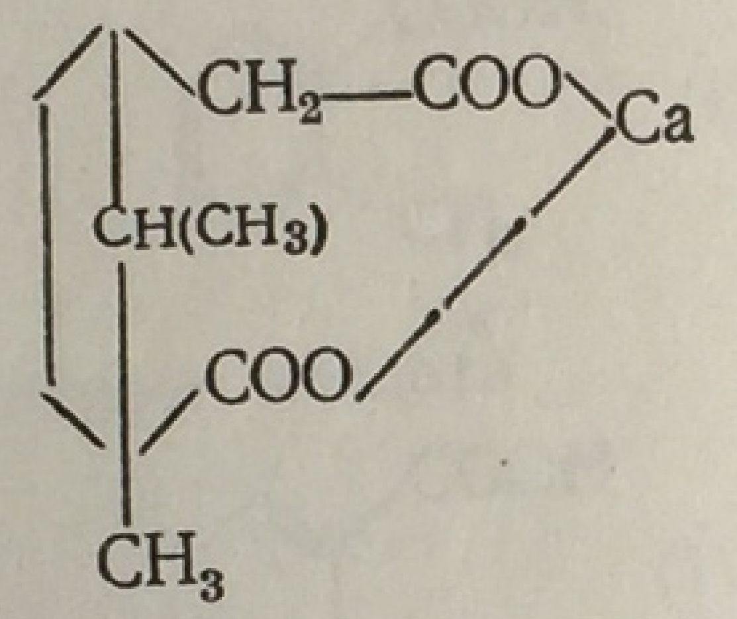
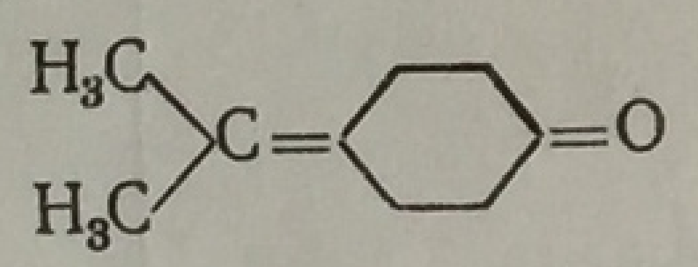
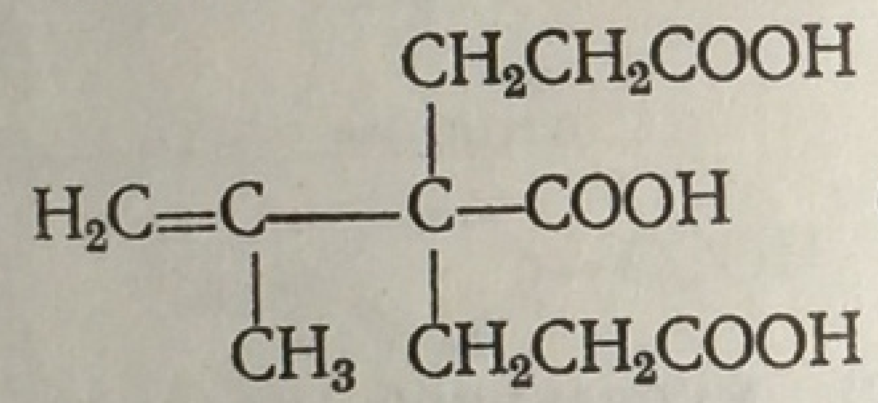
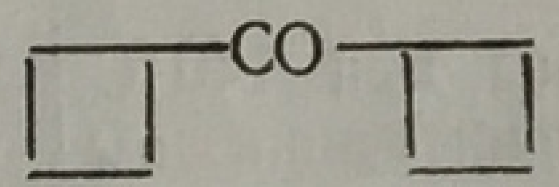
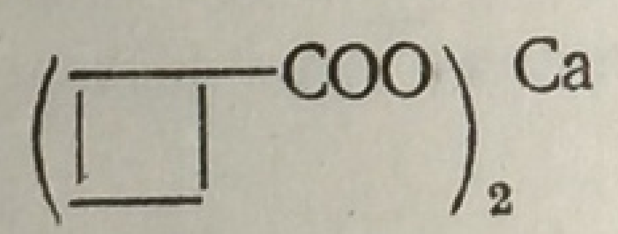
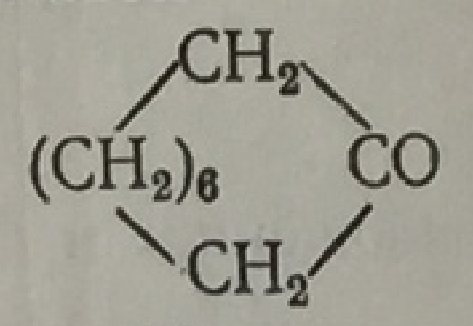
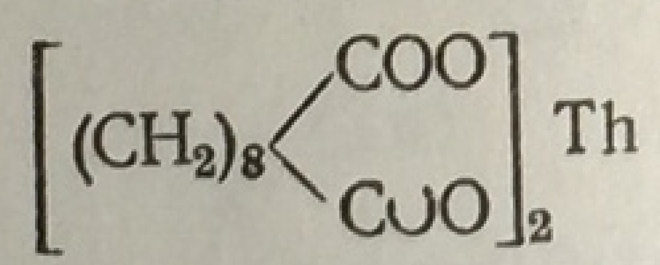
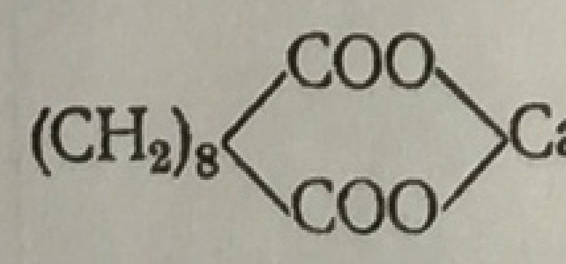
Полученное соединение: суммарная формула	Полученное соединение: название и структурная формула	Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
$C_9H_{10}O$	Этилфенилкетон $C_6H_5COC_2H_5$	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1)	Пропионовая кислота C_2H_5COOH (2—3,5)	ThO_2, ZrO_2, MnO, $CaCO_3$, CdO, Fe_2O_3, 400—500 °C	73—91	11—13, 61, 62, 112, 113
»	Метилбензилкетон $C_6H_5CH_2COCH_3$	Фенилуксусная кислота $C_6H_5CH_2COOH$	Уксусная кислота CH_3COOH	MgO, ThO_2, ZrO_2, ThO_2/пемза, 30% ThO_2—Al_2O_3, 300—470 °C, разложение в токе CO_2	55—74	11, 98, 100, 113, 120—122
»	*о*-Метилтолилкетон 	*о*-Толуиловая кислота  (1)	То же	ThO_2, ZrO_2, 460—470 °C	~100	11, 105, 111, 114
»	*м*-Метилтолилкетон 	*м*-Толуиловая кислота  (1)	»	»	»	11, 105, 111, 114
»	*п*-Метилтолилкетон 	*п*-Толуиловая кислота 	»	»	»	11, 105, 111, 114
»	Гидрокоричный альдегид $C_6H_5CH_2CH_2CHO$	Са-соль гидрокоричной кислоты $(C_6H_5CH_2CH_2COO)_2Ca$ (1)	Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (2)	—	37	371—373
$C_9H_{14}O$	1-Метил-3-изопропилиденциклопентанон-2 	Са-соль камфорной кислоты 	—	Соли высушены при 140 °С, при отсутствии сушки выход уменьшается	13—24	338, 340, 341
»	β-Фенхокамфорон 	Pb-соль 4-карбокси-2,2-диметилциклопентануксусной кислоты 	—	300—340 °С, разложение в токе CO_2	—	220

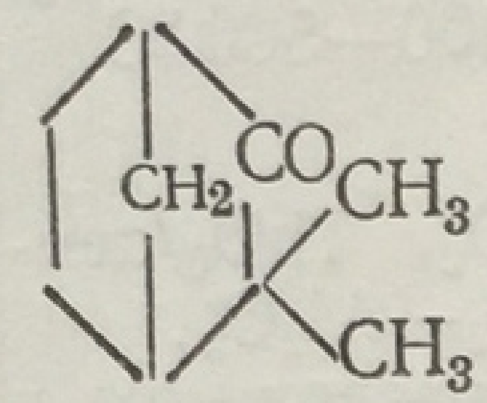
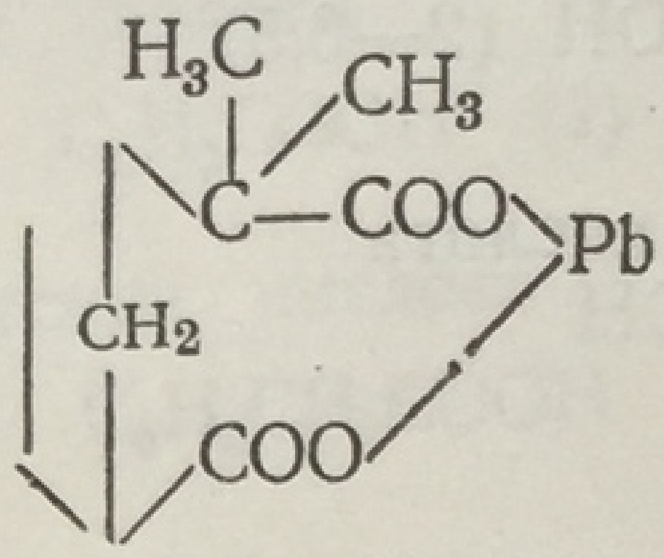
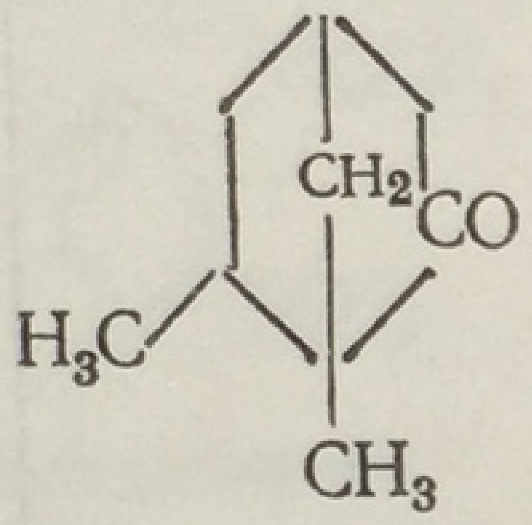
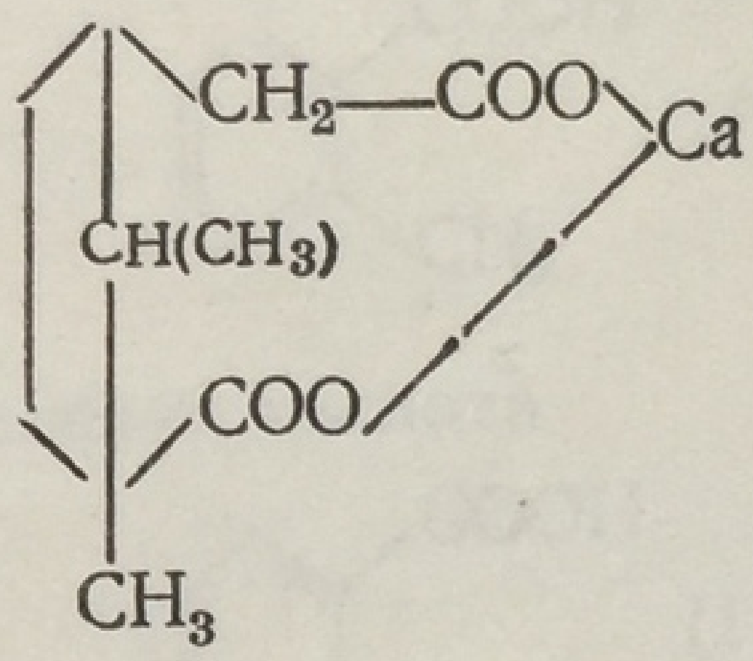
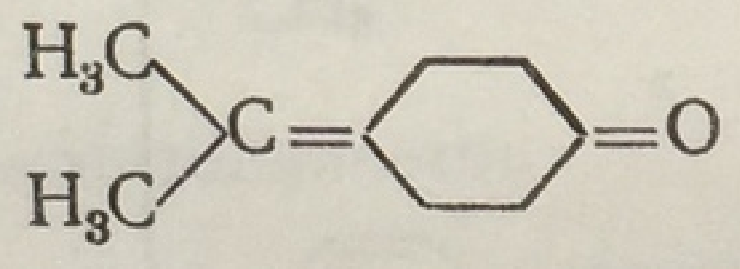
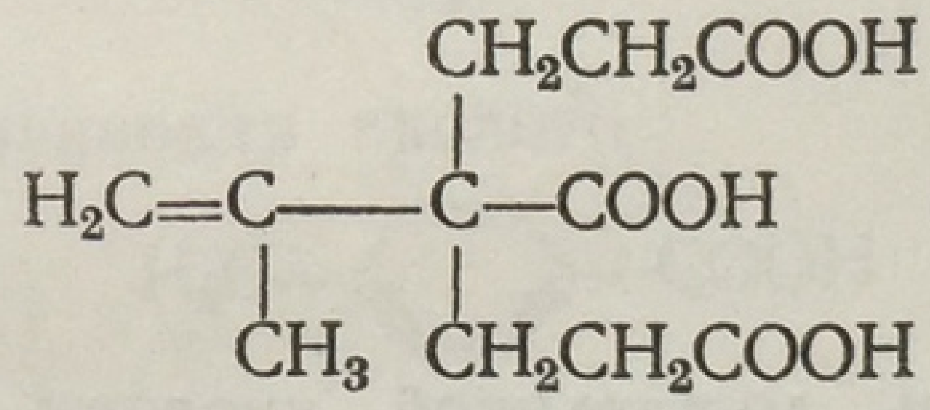
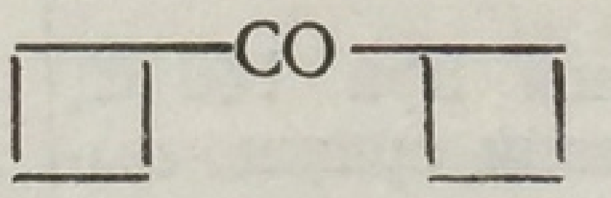
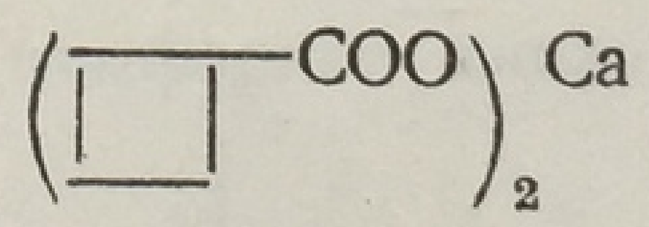
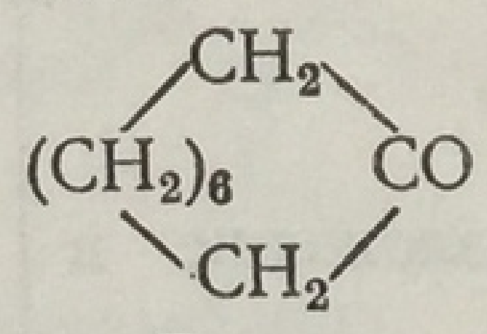
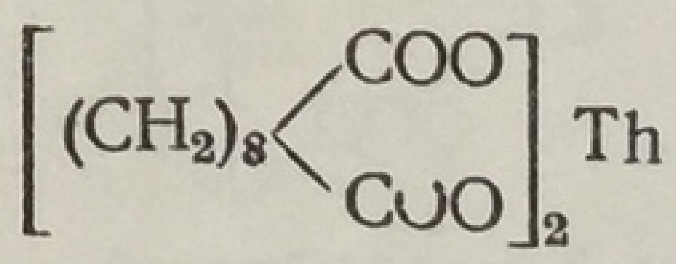
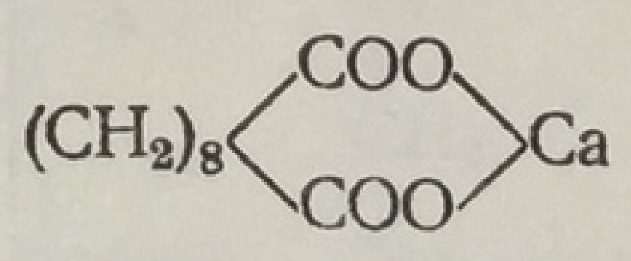
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_9H_{10}O$	Этилфенилкетон $C_6H_5COC_2H_5$	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1)
»	Метилбензилкетон $C_6H_5CH_2COCH_3$	Фенилуксусная кислота $C_6H_5CH_2COOH$
»	*о*-Метилтолилкетон 	*о*-Толуиловая кислота  (1)
»	*м*-Метилтолилкетон 	*м*-Толуиловая кислота  (1)
»	*п*-Метилтолилкетон 	*п*-Толуиловая кислота 
»	Гидрокоричный альдегид $C_6H_5CH_2CH_2CHO$	Ca-соль гидрокоричной кислоты $(C_6H_5CH_2CH_2COO)_2Ca$ (1)
$C_9H_{14}O$	1-Метил-3-изопропилиденциклопентанон-2 	Ca-соль камфорной кислоты 
»	β-Фенхокамфорон 	Pb-соль 4-карбокси-2,2-диметилциклопентануксусной кислоты 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Пропионовая кислота C_2H_5COOH (2—3,5)	ThO_2, ZrO_2, MnO, $CaCO_3$, CdO, Fe_2O_3, 400—500 °C	73—91	*11—13, 61, 62, 112, 113*
Уксусная кислота CH_3COOH	MgO, ThO_2, ZrO_2, ThO_2/пемза, 30% ThO_2—Al_2O_3, 300—470 °C, разложение в токе CO_2	55—74	*11, 98, 100, 113, 120—122*
То же	ThO_2, ZrO_2, 460—470 °C	~100	*11, 105, 111, 114*
»	»	»	*11, 105, 111, 114*
»	»	»	*11, 105, 111, 114*
Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (2)	—	37	*371—373*
—	Соли высушены при 140 °C, при отсутствии сушки выход уменьшается	13—24	*338, 340, 341*
—	300—340 °C, разложение в токе CO_2	—	*220*

Продолжение

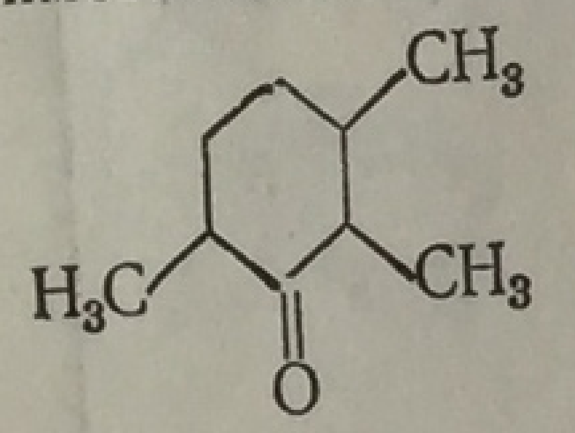
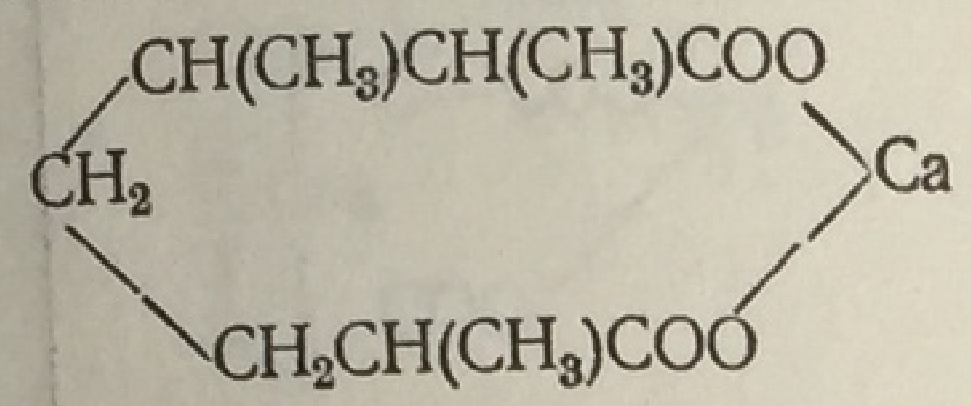
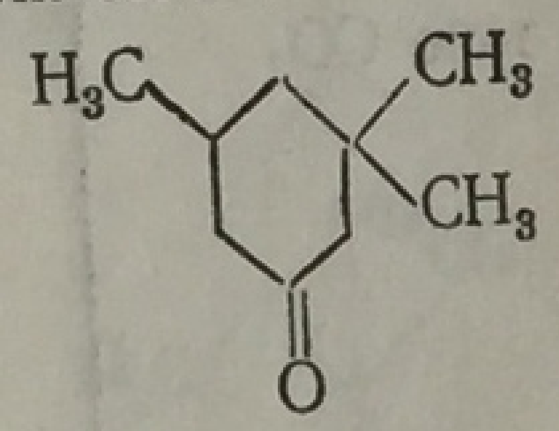
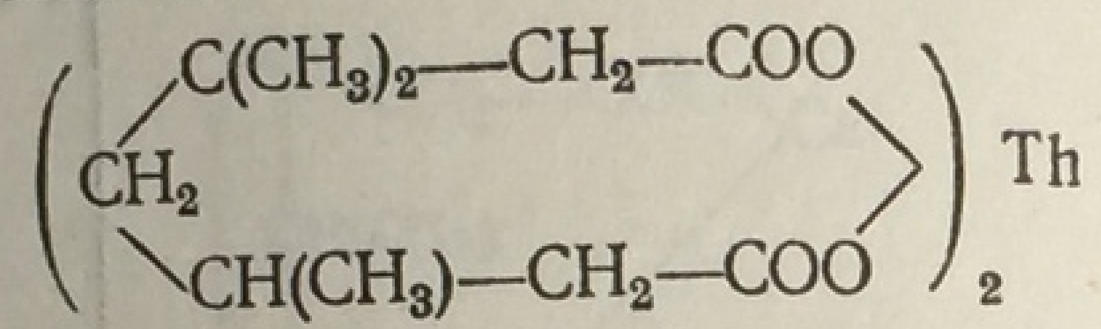
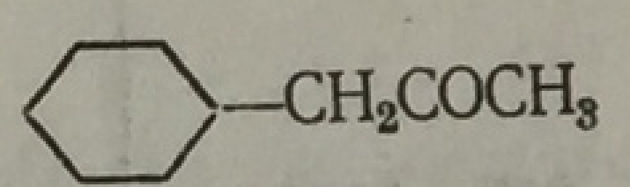
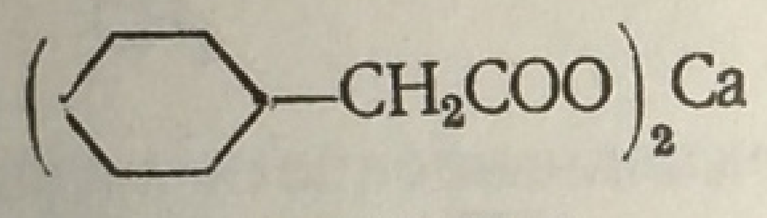
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула					
$C_9H_{14}O$	α,α-Диметилноркамфора 	Pb-соль камфенкамфорной кислоты 	—	Соль высушена при 120 °C	—	*339*
»	Сантенон 	Ca-соль гомосантеновой кислоты 	—	Разложение в токе CO_2	—	*342*
»	4-Изопропилиденциклогексанон 	γ-Карбокси-γ-изопропенилпимелиновая кислота  $\mathrm{H_2C{=}C(CH_3)-C(COOH)(CH_2CH_2COOH)_2}$ (1)	—	$BaCO_3$ (0,04), 275—320 °C	45	*196*
»	Дициклобутилкетон 	Ca-соль циклобутанкарбоновой кислоты 	—	—	—	*304*
$C_9H_{16}O$	Циклононанон 	Th-соль себациновой кислоты 	—	500 °C, вакуум, реторта медная	1,5	*188*
»	То же	Ca- или Fe-соль себациновой кислоты  (или Fe)	—	Без добавок или с $(BaOH)_2$	<1	*205, 243*

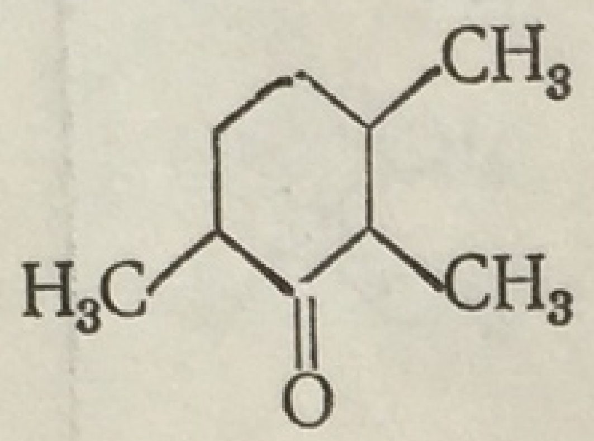
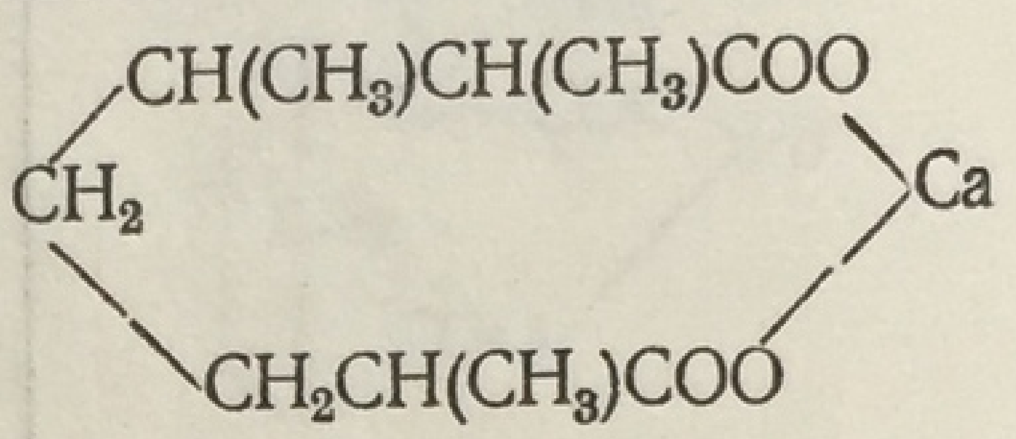
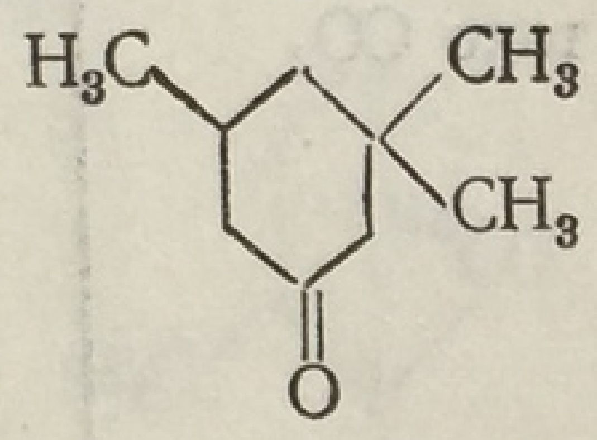
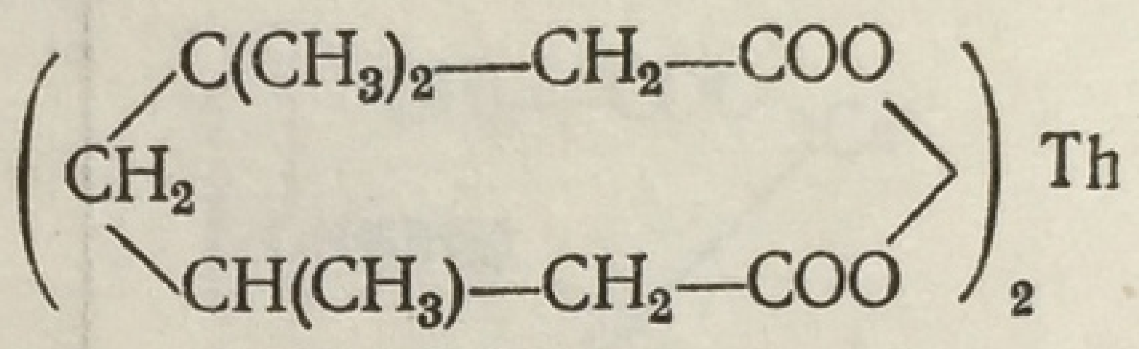
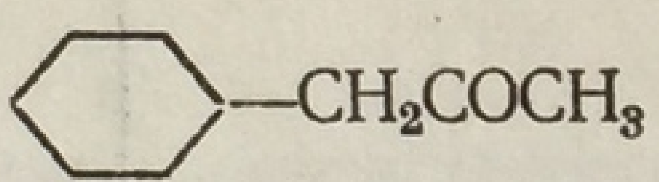
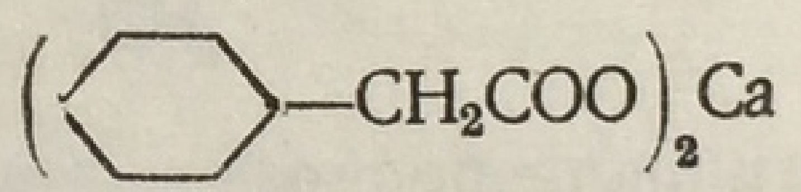
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_9H_{14}O$	α,α-Диметилноркамифора 	Pb-соль камфенкамфорной кислоты 
»	Сантенон 	Ca-соль гомосантеновой кислоты 
»	4-Изопропилиденциклогексанон 	γ-Карбокси-γ-изопропенилпимелиновая кислота  $H_2C{=}C(CH_3){-}C(CH_2CH_2COOH)_2{-}COOH$ (1)
»	Дициклобутилкетон 	Ca-соль циклобутанкарбоновой кислоты 
$C_9H_{16}O$	Циклононанон 	Th-соль себациновой кислоты 
»	То же	Ca- или Fe-соль себациновой кислоты  (или Fe)

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	Соль высушена при 120 °C	—	*339*
—	Разложение в токе CO_2	—	*342*
—	$BaCO_3$ (0,04), 275—320 °C	45	*196*
—	—	—	*304*
—	500 °C, вакуум, реторта медная	1,5	*188*
—	Без добавок или с $(BaOH)_2$	<1	*205, 243*

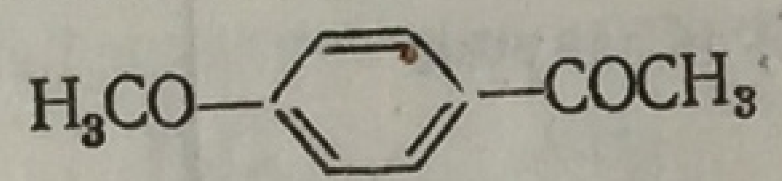
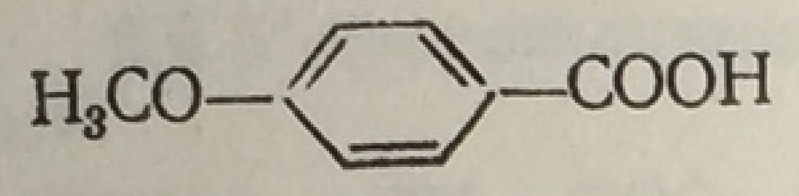
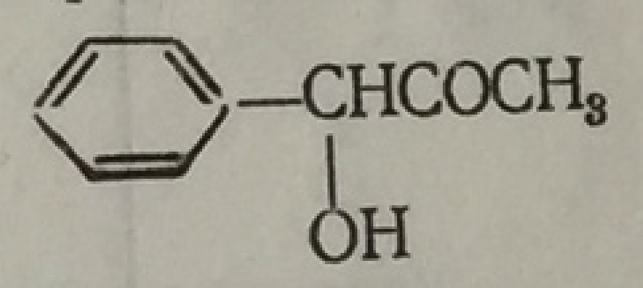
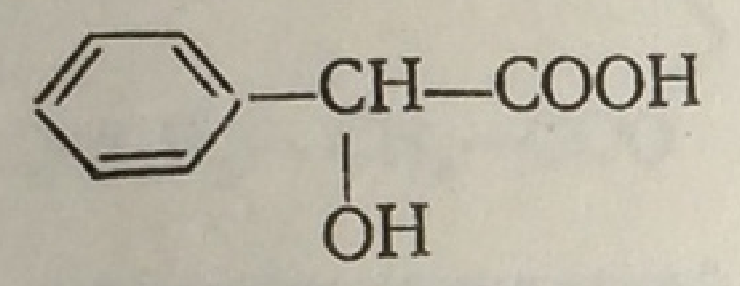
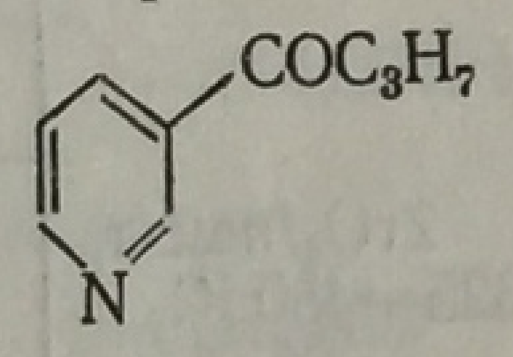
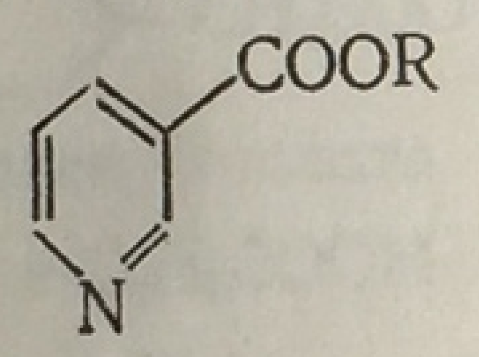
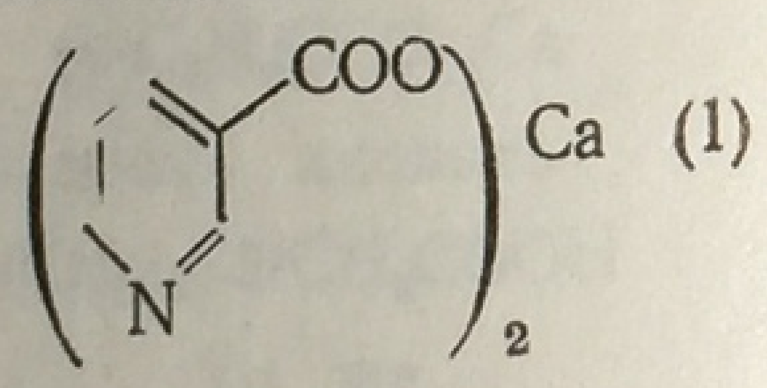
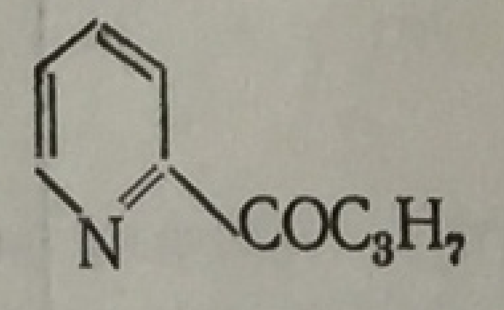
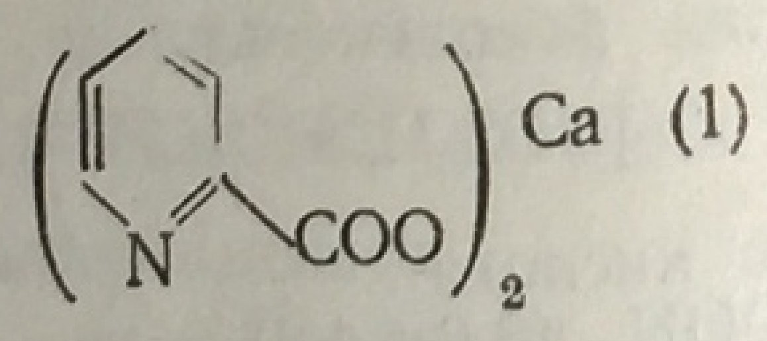
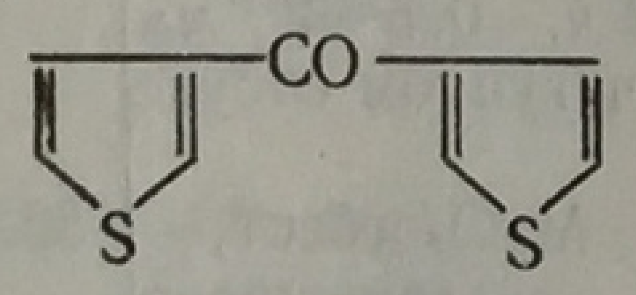
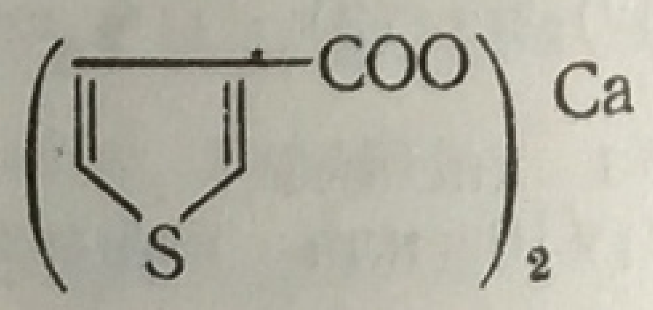
Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_9H_{16}O$	1,2,4-Триметилциклогексанон-3 	Ca-соль α,α′,β-триметилпимелиновой кислоты  —	$Ca(OH)_2$	—	*343*
»	3,5,5-Триметилциклогексанон-1 	Th-соль β,β′β′-триметилпимелиновой кислоты  —	320—350 °C, в вакууме	—	*197*
»	Циклогексилацетон 	Ca-соль циклогексилуксусной кислоты  Ca-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$	—	—	*311*
$C_9H_{18}O$	Ди-*н*-бутилкетон $(н\text{-}C_4H_9)_2CO$	*н*-Валериановая кислота *н*-C_4H_9COOH —	ThO_2/аэрогель, ZrO_2/пемза, MnO, CdO, 325—450 °C	72—100	*12, 37, 39, 62*
»	То же	То же —	$CaCO_3$, FeO, Fe_2O_3, 450—500 °C	32—36	*13, 61*
»	»	Ca-соль *н*-валериановой кислоты $(н\text{-}C_4H_9COO)_2Ca$ —	—	—	*305*
»	Диизобутилкетон $[(CH_3)_2CHCH_2]_2CO$	Изовалериановая кислота $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ —	ThO_2, ZrO_2, MnO, 400—420 °C	70—98	*11, 27, 62*
»	То же	То же —	CdO, $CaCO_3$, FeO, 420—500 °C	22—54	*12, 13, 61*
»	»	Ca-соль изовалериановой кислоты $[(CH_3)_2CHCH_2COO]_2Ca$ —	500 °C	12	*172*
»	Метилгептилкетон $CH_3(CH_2)_6COCH_3$	Каприловая кислота $CH_3(CH_2)_6COOH$ (1) Уксусная кислота CH_3COOH (3,6—4,8)	MnO, 420—450 °C	61—71	*293*
»	То же	Ba-соль каприловой кислоты $[CH_3(CH_2)_6COO]_2Ba$ (1) Ba-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч*, 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	54	*159*
»	Пеларгоновый альдегид $CH_3(CH_2)_7CHO$	Пеларгоновая кислота $CH_3(CH_2)_7COOH$ (1) Муравьиная кислота HCOOH (10 или избыток)	TiO_2, MnO, MnO/асбест, 300—360 °C, разложение в токе CO_2, раствор кислоты в метаноле	56—85	*125, 131, 138*

Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_9H_{16}O$	1,2,4-Триметилциклогексанон-3 	Са-соль α,α′,β-триметилпимелиновой кислоты 
»	3,5,5-Триметилциклогексанон-1 	Th-соль β,β′β′-триметилпимелиновой кислоты 
»	Циклогексилацетон 	Са-соль циклогексилуксусной кислоты 
$C_9H_{18}O$	Ди-*н*-бутилкетон $(н\text{-}C_4H_9)_2CO$	*н*-Валериановая кислота $н\text{-}C_4H_9COOH$
»	То же	То же
»	»	Са-соль *н*-валериановой кислоты $(н\text{-}C_4H_9COO)_2Ca$
»	Диизобутилкетон $[(CH_3)_2CHCH_2]_2CO$	Изовалериановая кислота $(CH_3)_2CHCH_2COOH$
»	То же	То же
»	»	Са-соль изовалериановой кислоты $[(CH_3)_2CHCH_2COO]_2Ca$
»	Метилгептилкетон $CH_3(CH_2)_6COCH_3$	Каприловая кислота $CH_3(CH_2)_6COOH$ (1)
»	То же	Ва-соль каприловой кислоты $[CH_3(CH_2)_6COO]_2Ba$ (1)
»	Пеларгоновый альдегид $CH_3(CH_2)_7CHO$	Пеларгоновая кислота $CH_3(CH_2)_7COOH$ (1)

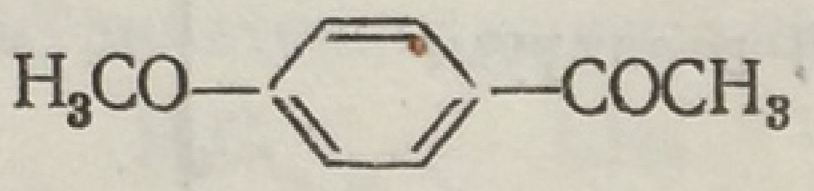
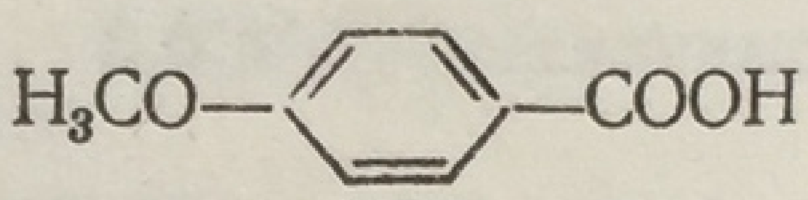
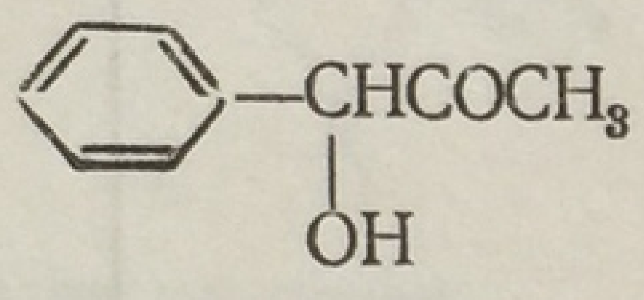
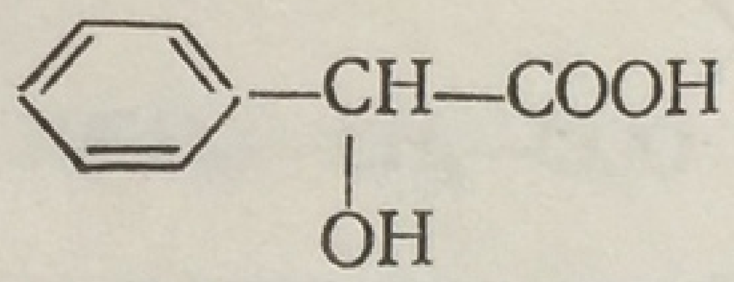
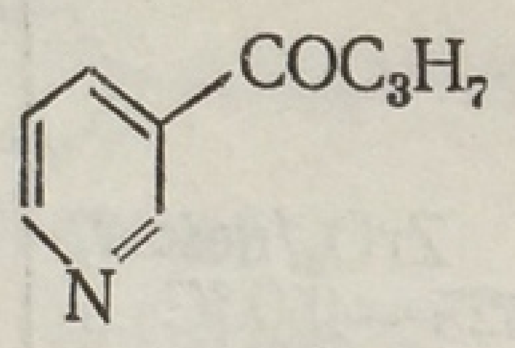
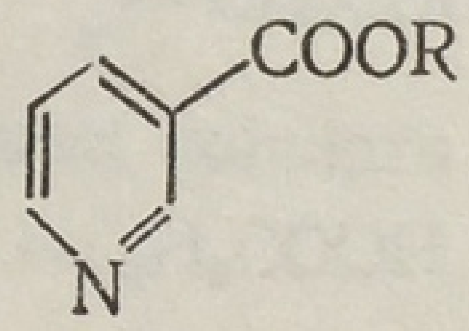
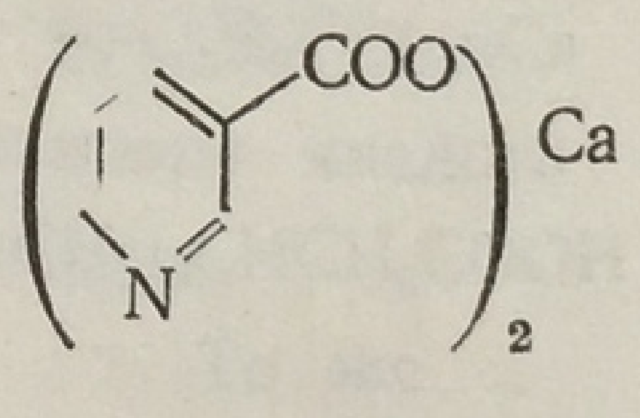
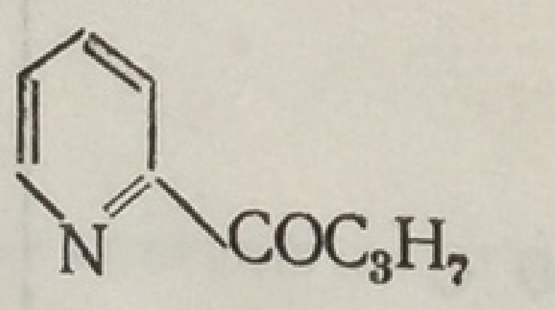
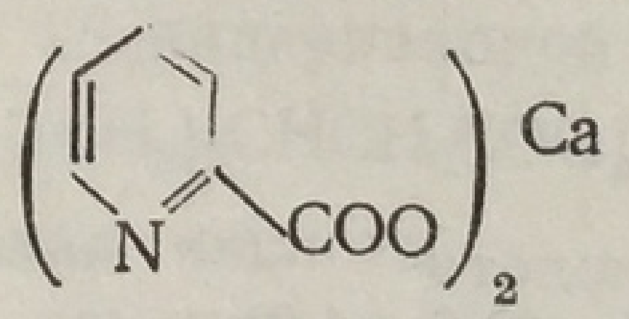
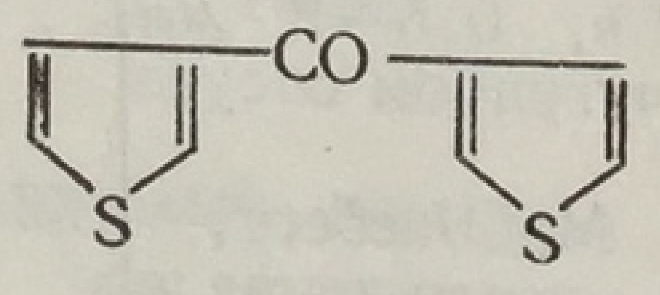
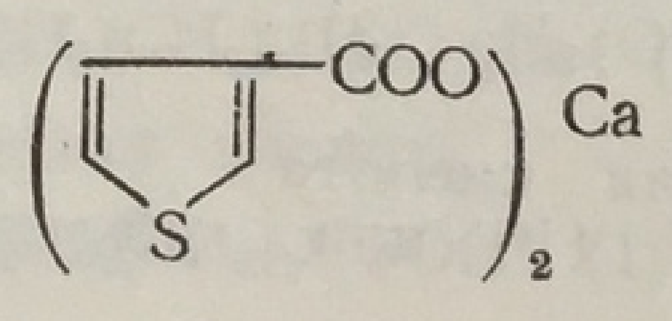
Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	$Ca(OH)_2$	—	*343*
—	320—350 °C, в вакууме	—	*197*
Ca-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ca$	—	—	*311*
—	ThO_2/аэрогель, ZrO_2/пемза, MnO, CdO, 325—450 °C	72—100	*12, 37, 39, 62*
—	$CaCO_3$, FeO, Fe_2O_3, 450—500 °C	32—36	*13, 61*
—	—	—	*305*
—	ThO_2, ZrO_2, MnO, 400—420 °C	70—98	*11, 27, 62*
—	CdO, $CaCO_3$, FeO, 420—500 °C	22—54	*12, 13, 61*
—	500 °C	12	*172*
Уксусная кислота CH_3COOH (3,6—4,8)	MnO, 420—450 °C	61—71	*293*
Ba-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч*, 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	54	*159*
Муравьиная кислота HCOOH (10 или избыток)	TiO_2, MnO, MnO/асбест, 300—360 °C, разложение в токе CO_2, раствор кислоты в метаноле	56—85	*125, 131, 138*

Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_9H_{18}O$	Пеларгоновый альдегид $CH_3(CH_2)_7CHO$	Пеларгоновая кислота $CH_3(CH_2)_7COOH$ (1)
»	То же	Mg-соль пеларгоновой кислоты $[CH_3(CH_2)_7COO]_2Mn$ (1)
$C_9H_{10}O_2$	Анизилметилкетон 	Анисовая кислота 
»	Фенилпропанол-1-он-2 	Миндальная кислота 
$C_9H_{11}ON$	3-Бутирилпиридин 	Метиловый или этиловый эфир никотиновой кислоты  $R = CH_3, C_2H_5$ (1)
»	То же	Ca-соль никотиновой кислоты  (1)
»	2-Бутирилпиридин 	Ca-соль пиколиновой кислоты  (1)
$C_9H_6OS_2$	β,β-Дитиенилкетон 	Ca-соль β-тиофенкарбоновой кислоты 

Продолжение

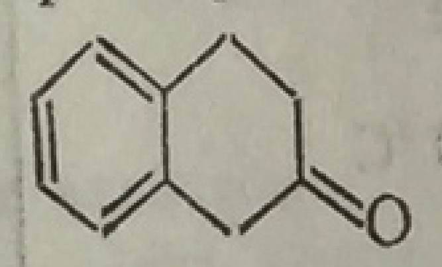
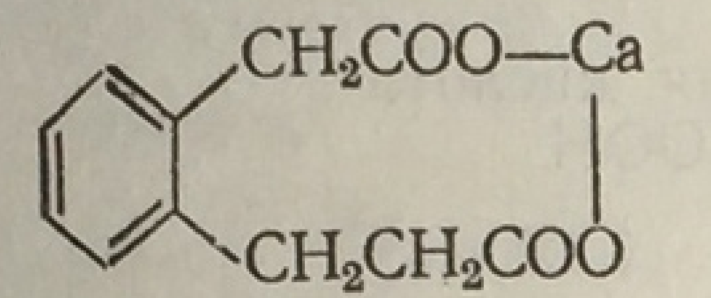
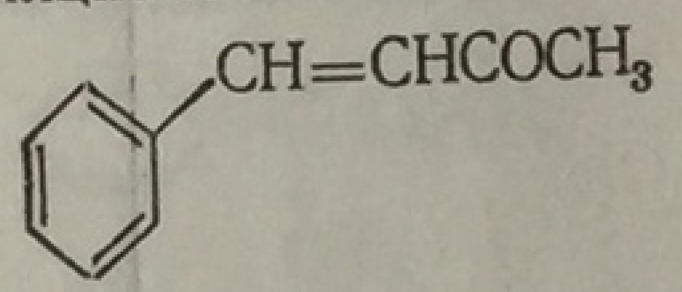
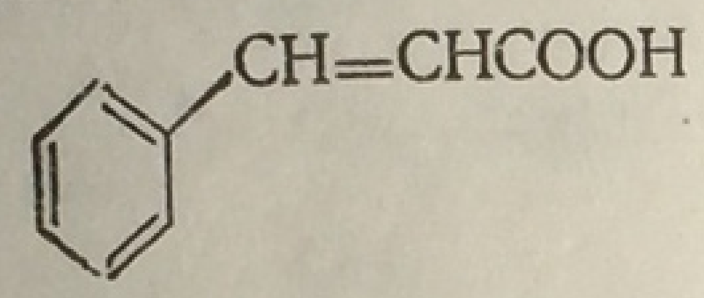
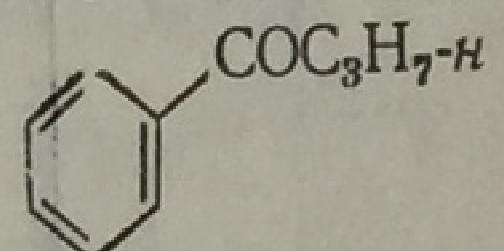
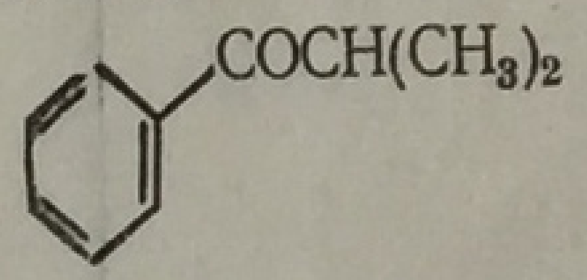
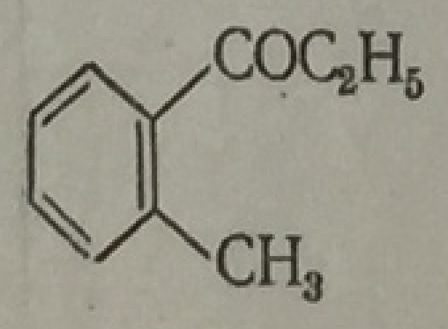
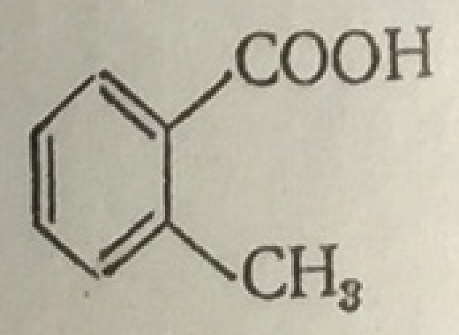
и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Муравьиная кислота HCOOH (10 или избыток)	TiO_2, ThO_2, 260—300 °C, в проточной системе или в ампуле	22—30	*131*, *134*
Mn-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (3)	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	31	*177*
Уксусная кислота CH_3COOH	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*117*, *118*
То же	То же	—	*118*
н-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH	ThO_2-аэрогель, 530—544 °C	33—38	*299*
Ca-соль масляной кислоты (*н*-$C_3H_7COO)_2Ca$ (1,33)	—	—	*363*
То же	—	—	*366*
—	—	38	*364*, *365*

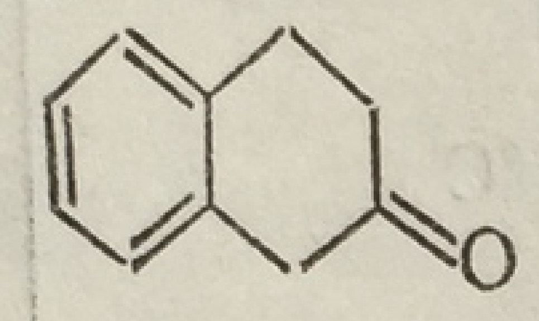
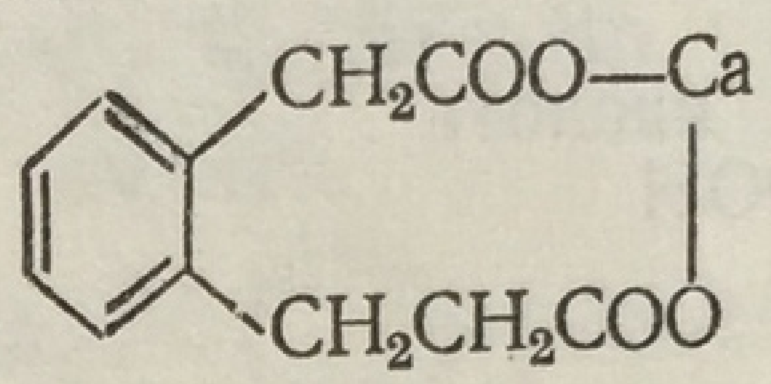
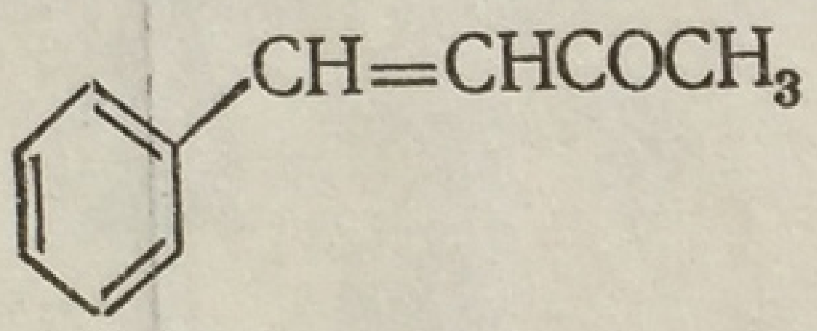
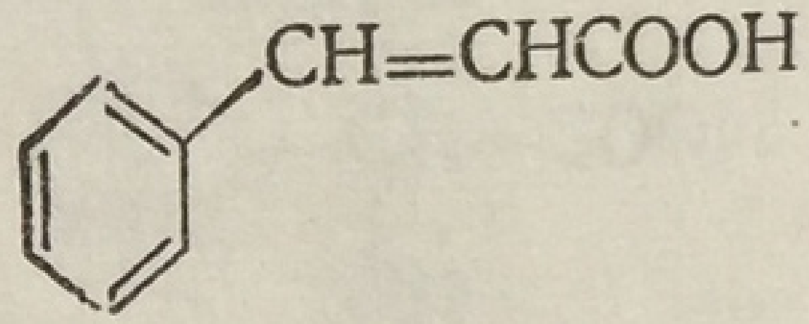
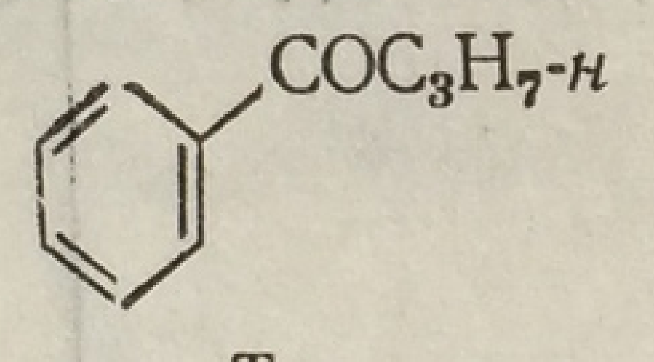
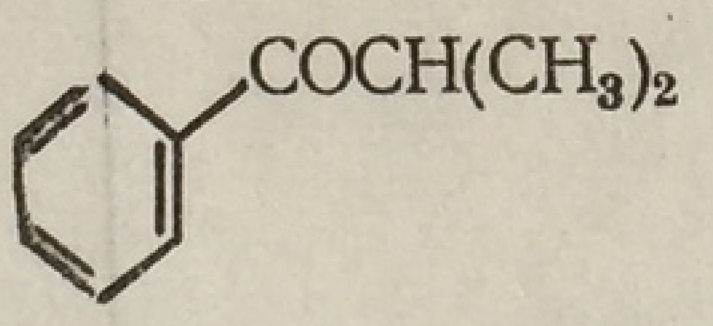
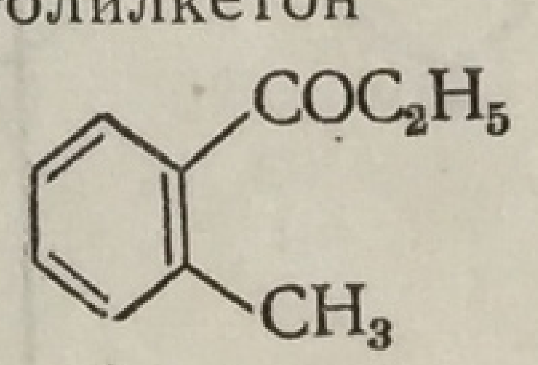
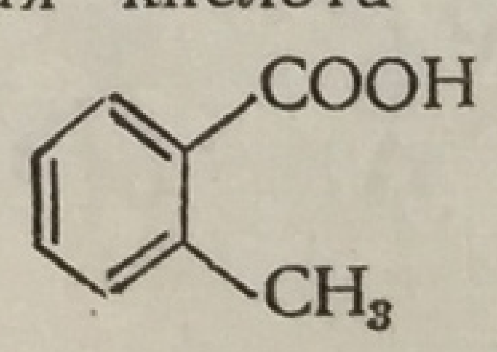
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_9H_{18}O$	Пеларгоновый альдегид $CH_3(CH_2)_7CHO$	Пеларгоновая кислота $CH_3(CH_2)_7COOH$ (1)
»	То же	Mg-соль пеларгоновой кислоты $[CH_3(CH_2)_7COO]_2Mn$ (1)
$C_9H_{10}O_2$	Анизилметилкетон 	Анисовая кислота 
»	Фенилпропанол-1-он-2 	Миндальная кислота 
$C_9H_{11}ON$	3-Бутирилпиридин 	Метиловый или этиловый эфир никотиновой кислоты  $R = CH_3,\ C_2H_5$ (1)
»	То же	Са-соль никотиновой кислоты  (1)
»	2-Бутирилпиридин 	Са-соль пиколиновой кислоты  (1)
$C_9H_6OS_2$	β,β-Дитиенилкетон 	Са-соль β-тиофенкарбоновой кислоты 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Муравьиная кислота $HCOOH$ (10 или избыток)	TiO_2, ThO_2, 260—300 °C, в проточной системе или в ампуле	22—30	*131, 134*
Mn-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (3)	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	31	*177*
Уксусная кислота CH_3COOH	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*117, 118*
То же	То же	—	*118*
н-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH	ThO_2-аэрогель, 530—544 °C	33—38	*299*
Ca-соль масляной кислоты (*н*-$C_3H_7COO)_2Ca$ (1,33)	—	—	*363*
То же	—	—	*366*
—	—	38	*364, 365*

Продолжение

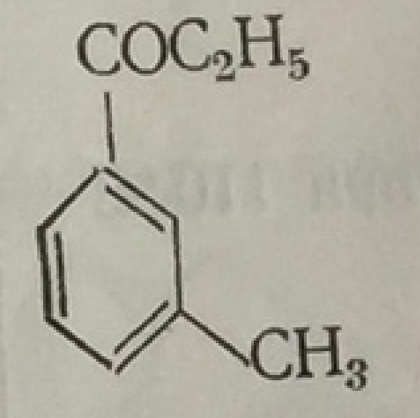
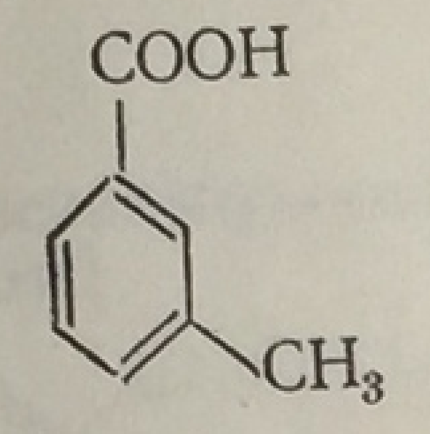
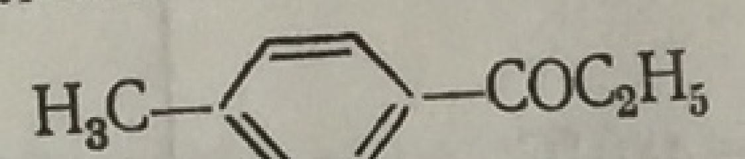
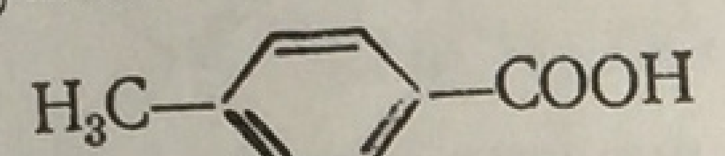
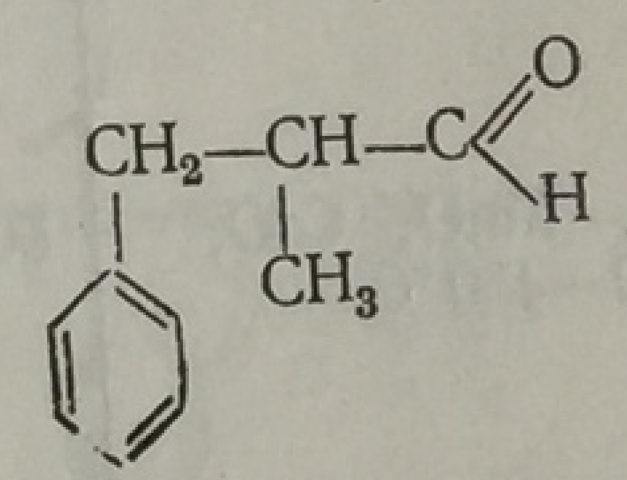
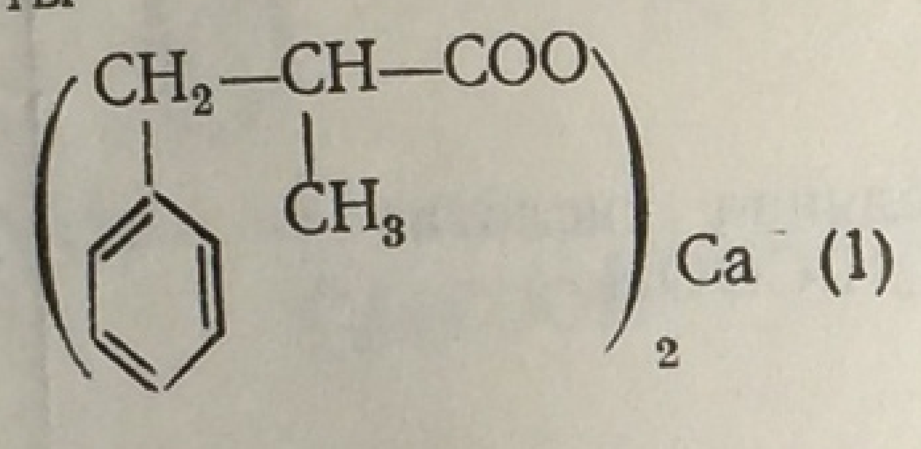
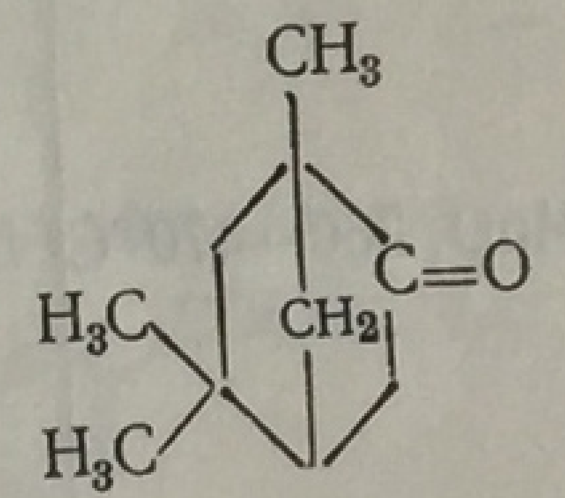
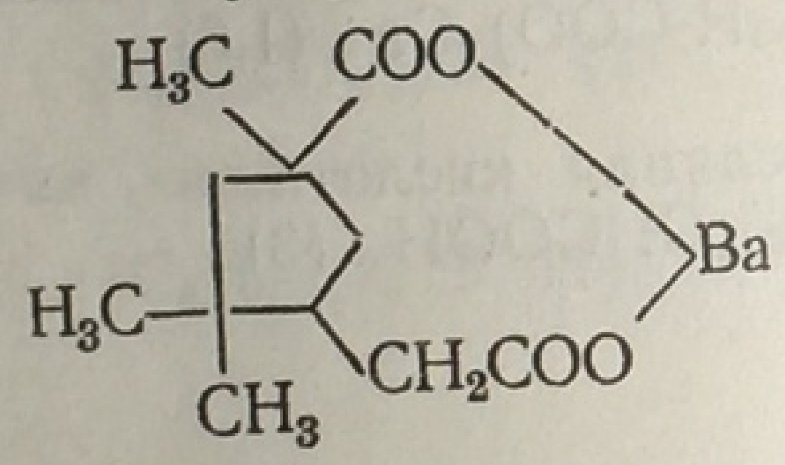
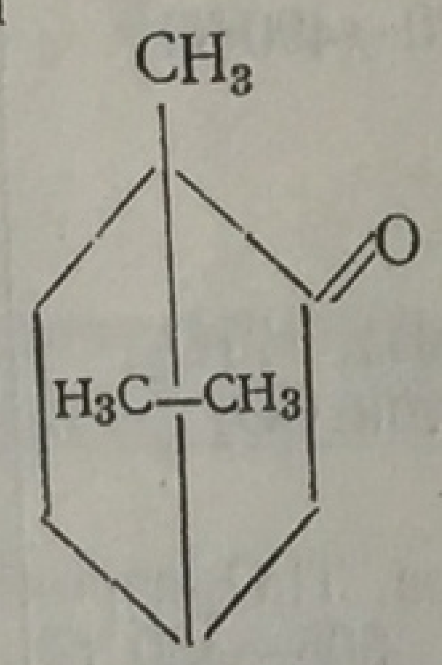
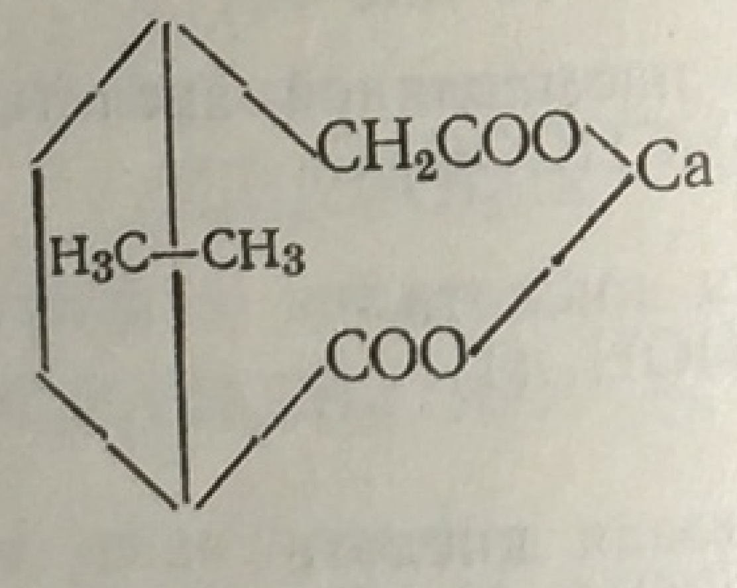
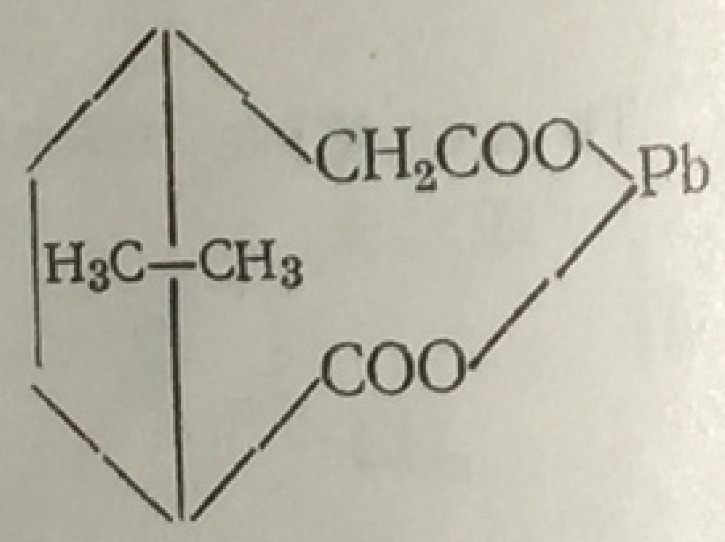
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула					
C_{10}						
$C_{10}H_{10}O$	β-Кетотетрагидронафталин 	Ca-соль *о*-фениленуксуснопропионовой кислоты 	—	Соль высушена при 110 °C	90	*344*
»	Метилциннамилкетон 	Коричная кислота 	Уксусная кислота CH_3COOH	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*117, 118*
$C_{10}H_{12}O$	*н*-Пропилфенилкетон 	Бензойная кислота C_6H_5COOH	*н*-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH	ThO_2, ZrO_2, MnO, CdO, Fe_2O_3, 330—450 °C	50—72	*11, 12, 61, 62, 113, 117*
»	То же	Ca-соль бензойной кислоты $(C_6H_5COO)_2Ca$ (1)	Ca-соль *н*-масляной кислоты (*н*-$C_3H_7COO)_2Ca$ (1,6)	—	—	*307*
»	Изопропилфенилкетон 	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1)	Изомасляная кислота $(CH_3)_2CHCOOH$ (3)	ThO_2, ZrO_2, MnO, 330—470 °C	56—94	*11, 12, 62, 112, 113*
»	То же	То же	То же	CdO, Fe_2O_3, 420—490 °C	20—40	*12, 61*
»	»	Ca-соль бензойной кислоты $(C_6H_5COO)_2Ca$	Ca-соль изомасляной кислоты $[(CH_3)_2CHCOO]_2Ca$	—	—	*302*
»	Метил-β-фенилэтилкетон $C_6H_5CH_2CH_2COCH_3$	Гидрокоричная кислота $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ (1)	Уксусная кислота CH_3COOH (1)	ThO_2, ThO_2/пемза, ZrO_2, 430—460° C, ток CO_2	55—65	*11, 100, 105, 120, 122, 123*
»	Этилбензилкетон $C_6H_5CH_2COC_2H_5$	Фенилуксусная кислота $C_6H_5CH_2COOH$ (1)	Пропионовая кислота C_2H_5COOH (2—3)	ThO_2, ThO_2/пемза, ThO_2-аэрогель, ZrO_2, 305—450 °C, разложение в токе CO_2 или без него	55—73	*11, 37, 100, 113, 120*
»	Этил-*о*-толилкетон 	о-Толуиловая кислота  (1)	То же (3)	ThO_2, ZrO_2, 460—470 °C	—	*11, 105, 111, 114*

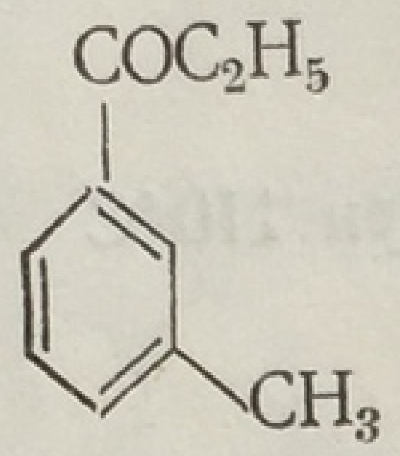
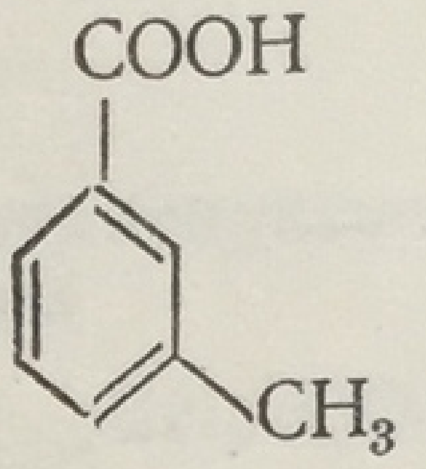
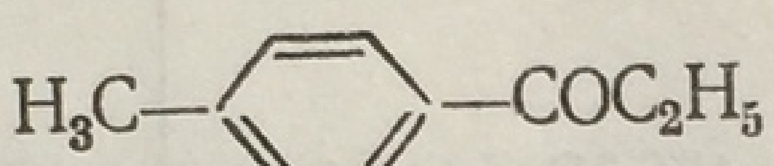
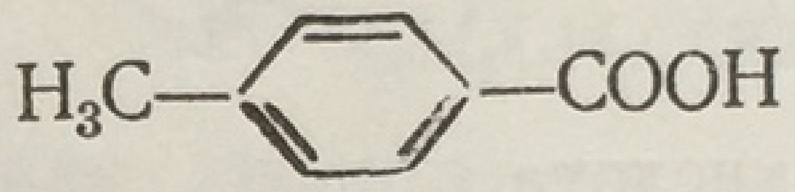
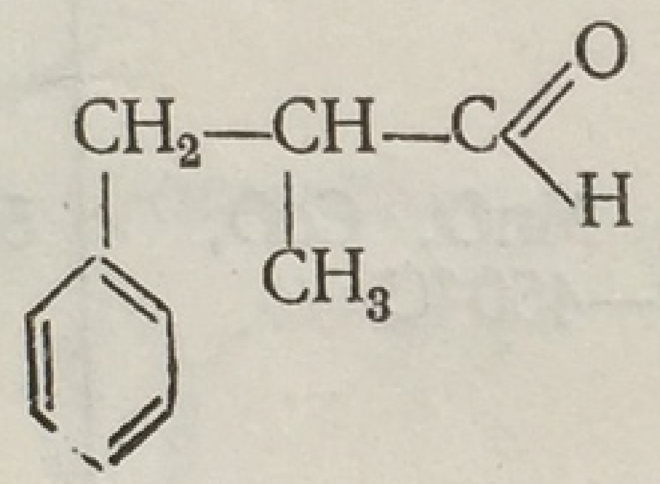
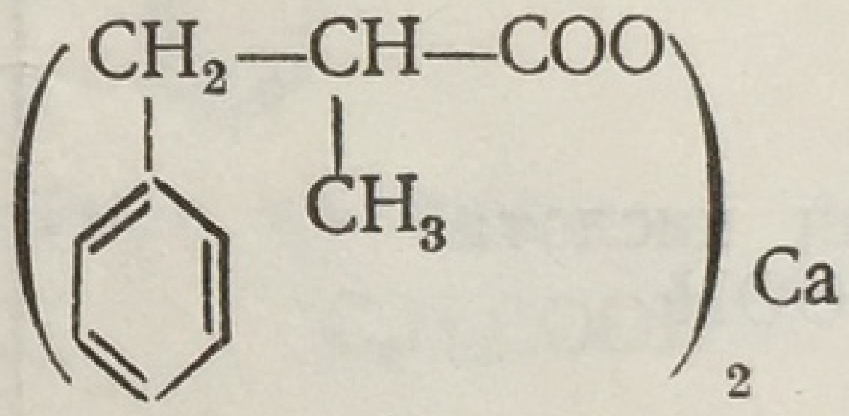
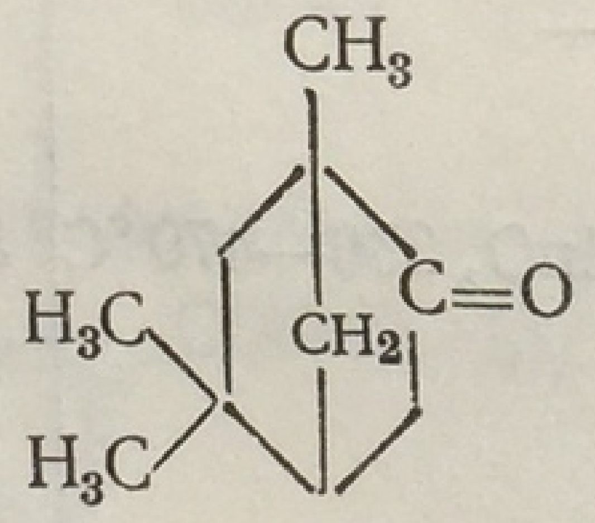
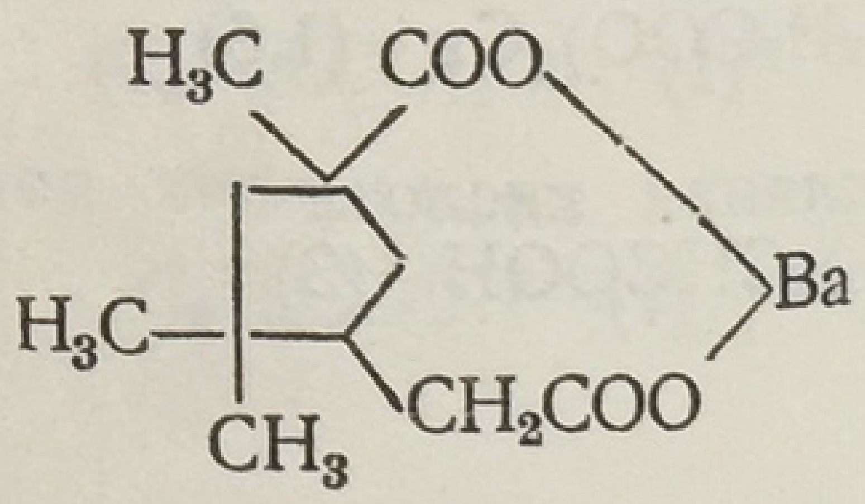
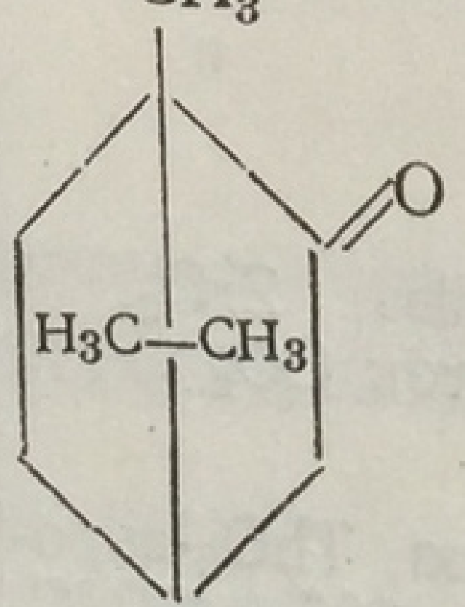
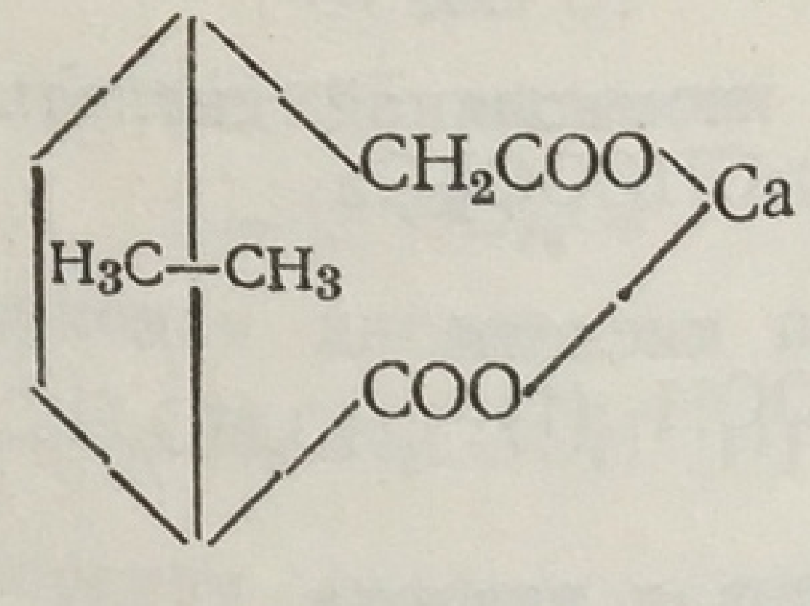
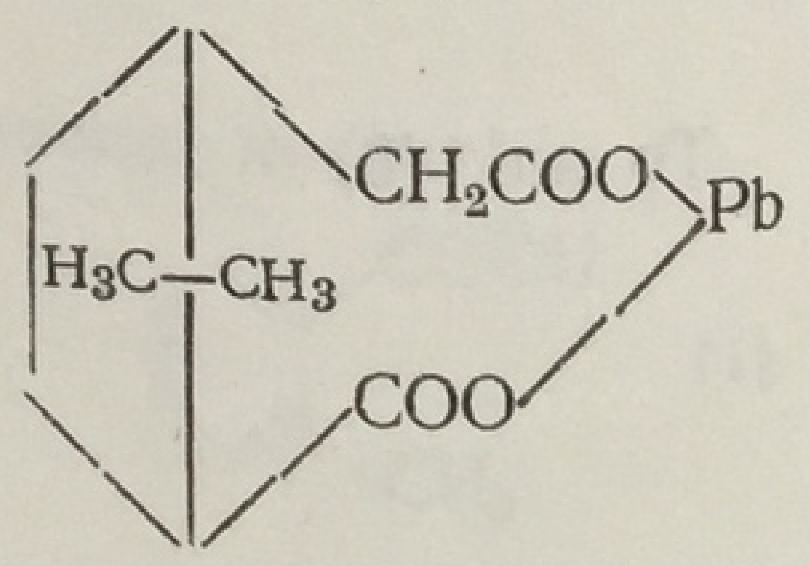
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
C_{10}		
$C_{10}H_{10}O$	β-Кетотетрагидронафталин 	Са-соль *о*-фениленуксуснопропионовой кислоты  CH₂COO—Ca CH₂CH₂COO
»	Метилциннамилкетон 	Коричная кислота 
$C_{10}H_{12}O$	*н*-Пропилфенилкетон 	Бензойная кислота C_6H_5COOH
»	То же	Са-соль бензойной кислоты $(C_6H_5COO)_2Ca$ (1)
»	Изопропилфенилкетон 	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1)
»	То же	То же
»	»	Са-соль бензойной кислоты $(C_6H_5COO)_2Ca$
»	Метил-β-фенилэтилкетон $C_6H_5CH_2CH_2COCH_3$	Гидрокоричная кислота $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ (1)
»	Этилбензилкетон $C_6H_5CH_2COC_2H_5$	Фенилуксусная кислота $C_6H_5CH_2COOH$ (1)
»	Этил-*о*-толилкетон 	о-Толуиловая кислота  (1)

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	Соль высушена при 110 °C	90	*344*
Уксусная кислота CH_3COOH	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*117, 118*
н-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH	ThO_2, ZrO_2, MnO, CdO, Fe_2O_3, 330—450 °C	50—72	*11, 12, 61, 62, 113, 117*
Ca-соль *н*-масляной кислоты $(н\text{-}C_3H_7COO)_2Ca$ (1,6)	—	—	*307*
Изомасляная кислота $(CH_3)_2CHCOOH$ (3)	ThO_2, ZrO_2, MnO, 330—470 °C	56—94	*11, 12, 62, 112, 113*
То же	CdO, Fe_2O_3, 420—490 °C	20—40	*12, 61*
Ca-соль изомасляной кислоты $[(CH_3)_2CHCOO]_2Ca$	—	—	*302*
Уксусная кислота CH_3COOH (1)	ThO_2, ThO_2/пемза, ZrO_2, 430—460° C, ток CO_2	55—65	*11, 100, 105, 120, 122, 123*
Пропионовая кислота C_2H_5COOH (2—3)	ThO_2, ThO_2/пемза, ThO_2-аэрогель, ZrO_2, 305—450 °C, разложение в токе CO_2 или без него	55—73	*11, 37, 100, 113, 120*
То же (3)	ThO_2, ZrO_2, 460—470 °C	—	*11, 105, 111, 114*

Продолжение

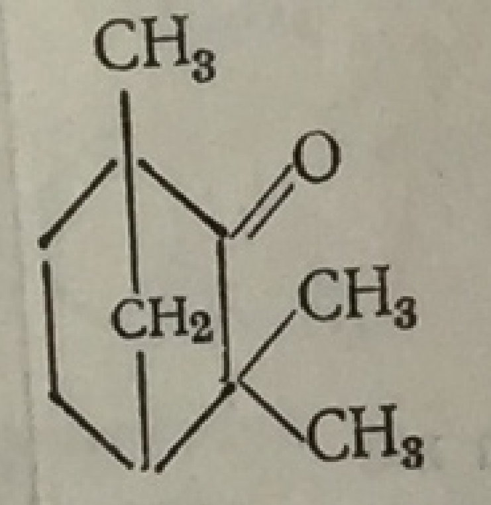
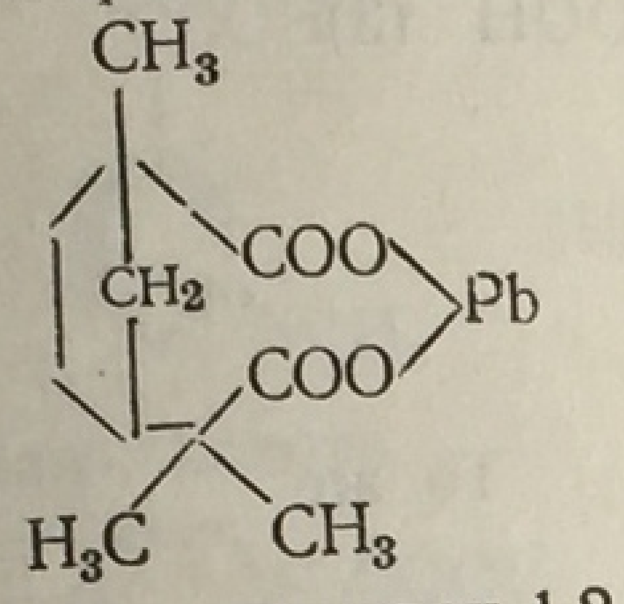
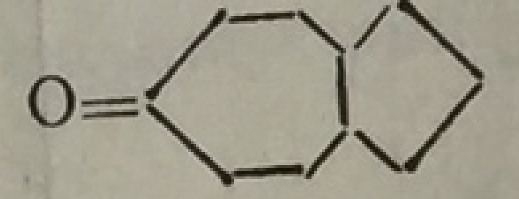
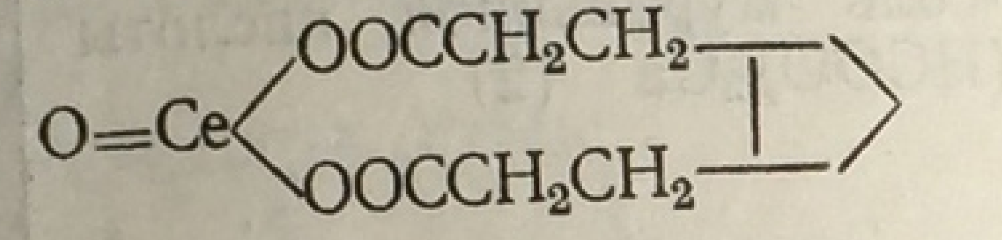
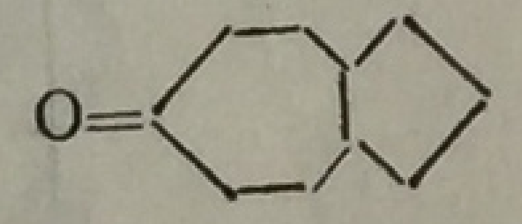
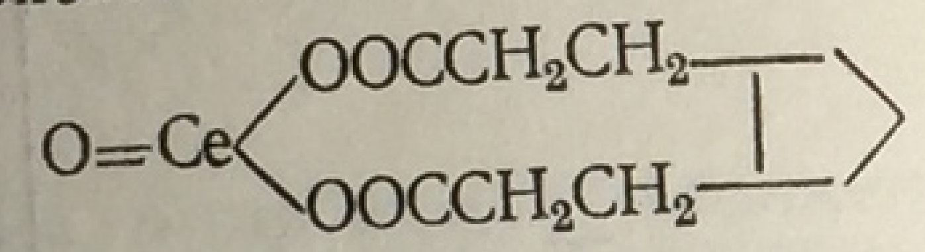
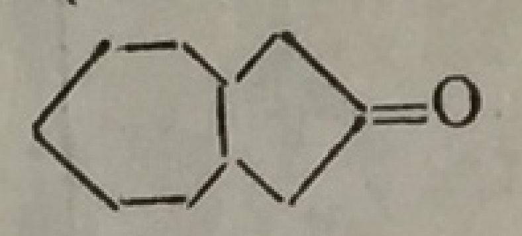
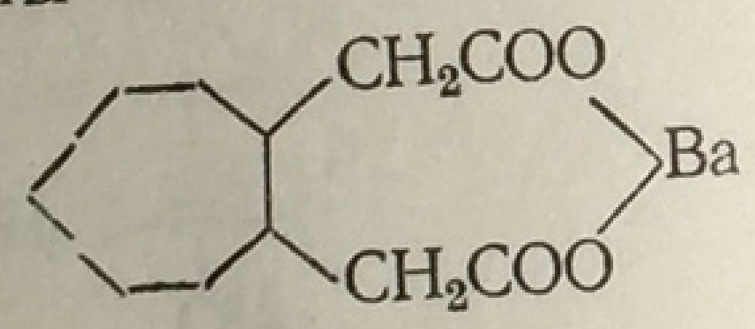
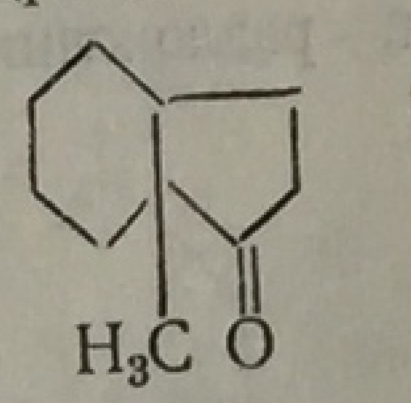
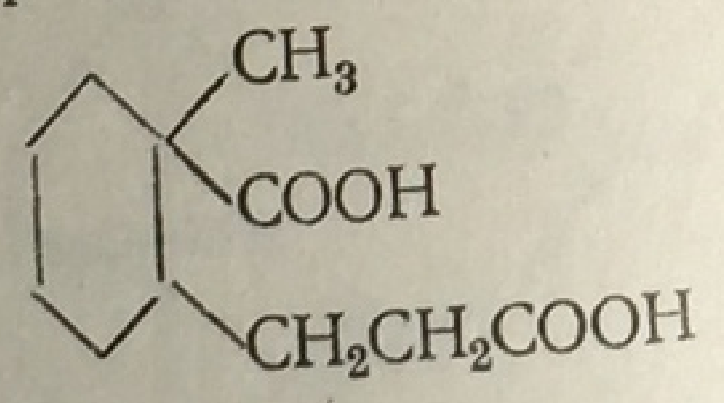
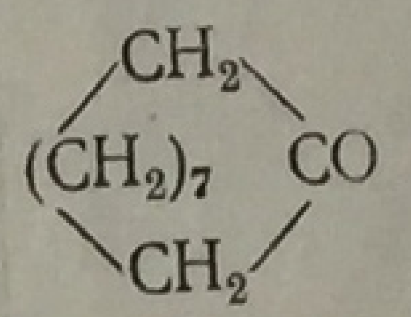
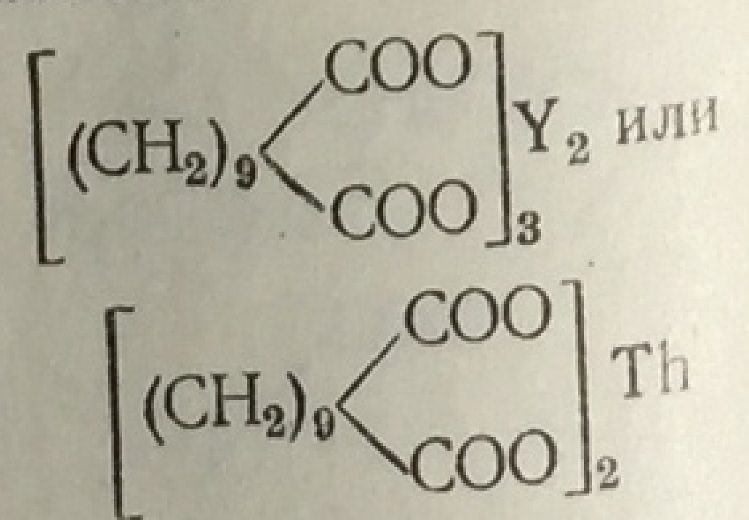
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_{10}H_{12}O$	Этил-*м*-толилкетон 	*м*-Толуиловая кислота  (1) Пропионовая кислота C_2H_5COOH (3)	ThO_2, ZrO_2, 460—470 °C	—	*11, 105, 111, 114*
»	Этил-*п*-толилкетон 	*п*-Толуиловая кислота  (1) То же	То же	—	*11, 105, 111, 114*
»	α-Метилгидрокоричный альдегид 	Са-соль α-метилгидрокоричной кислоты  (1) Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (2)	—	10	*374*
$C_{10}H_{16}O$	Изофенхон 	Ва-соль 4-карбокси-2,2-4-триметилциклопентануксусной кислоты  —	310—330 °C	100	*220*
»	Камфора 	Са-соль гомокамфорной кислоты  —	Соль высушена, разложение в токе CO_2	70	*345, 346*
»	То же	Pb-соль гомокамфорной кислоты  —	—	45—54	*347*

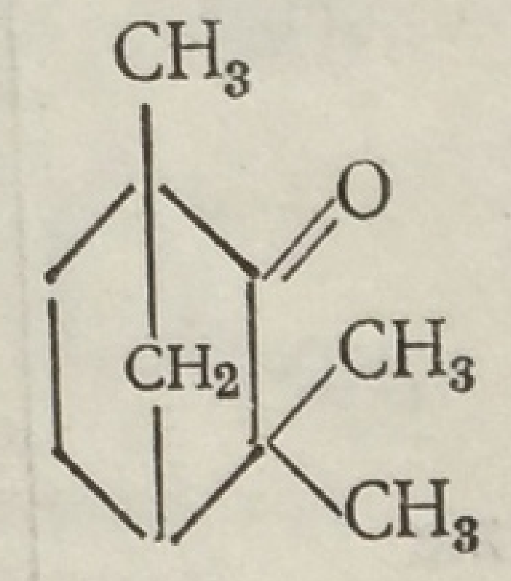
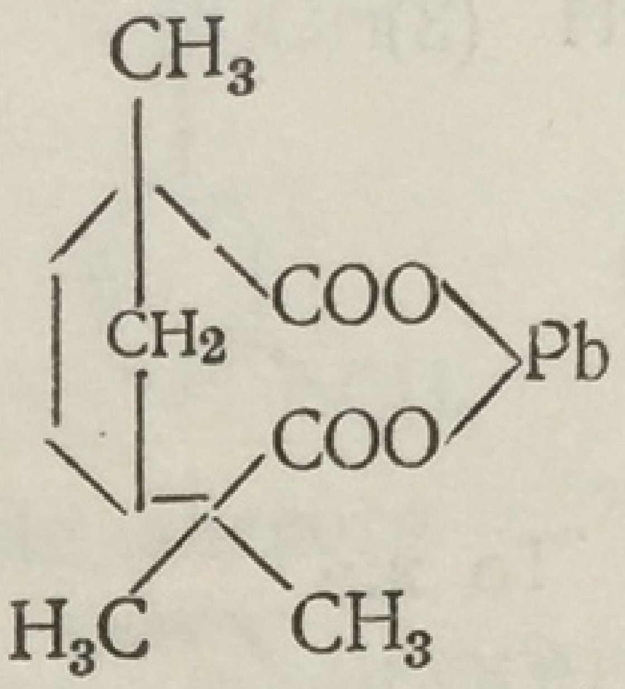
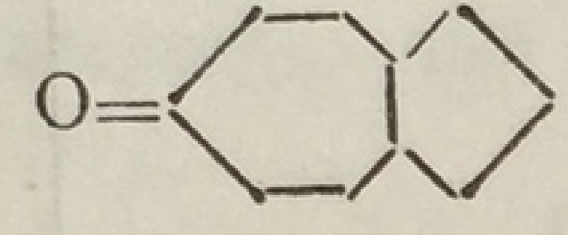
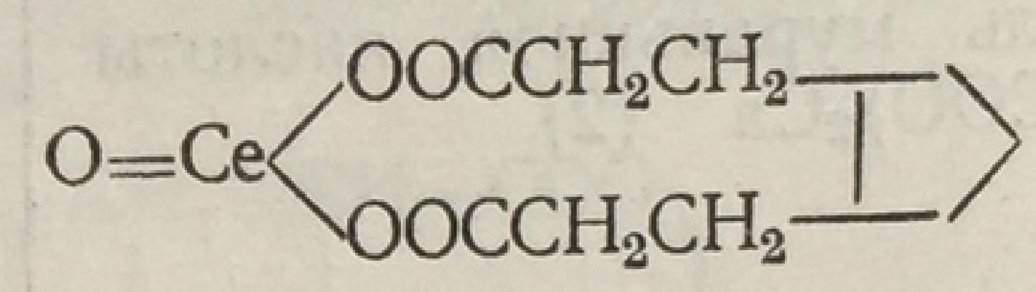
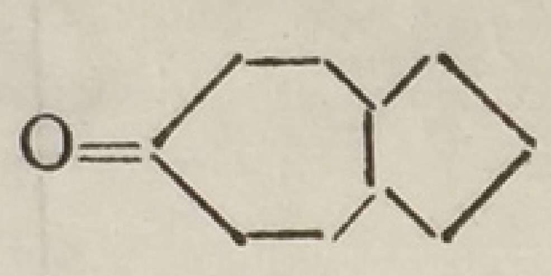
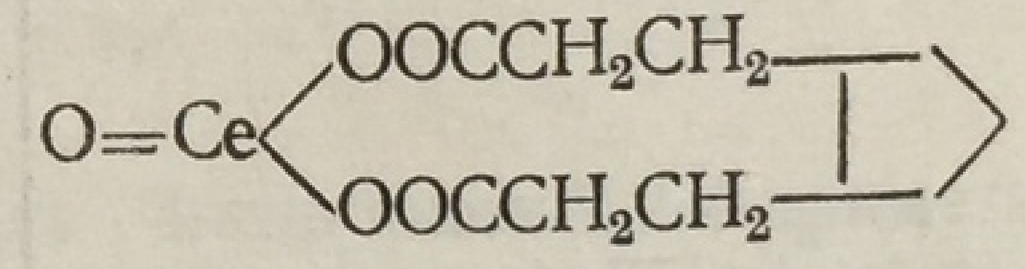
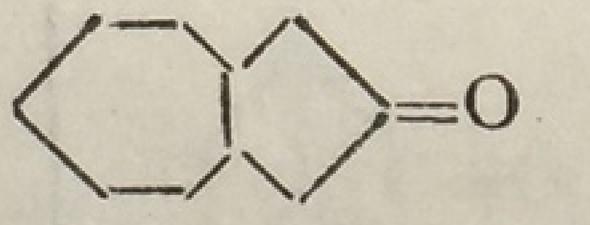
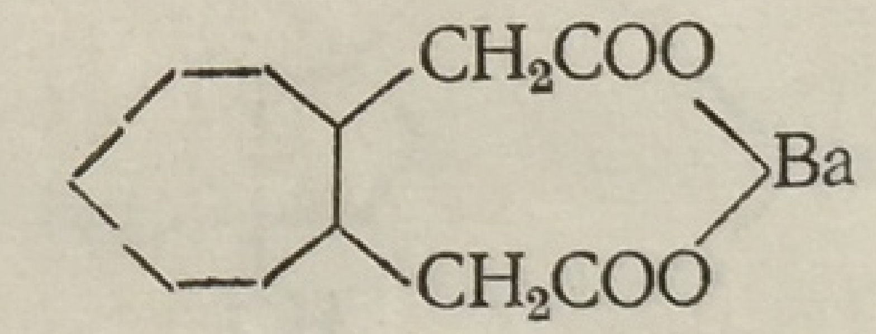
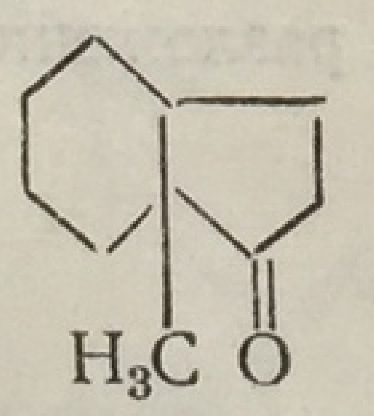
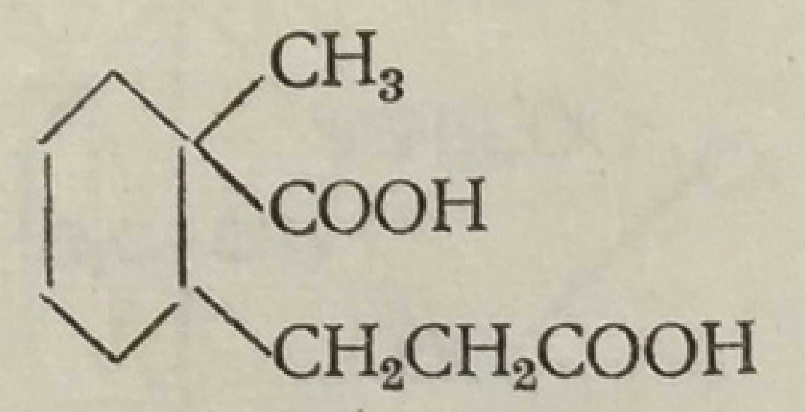
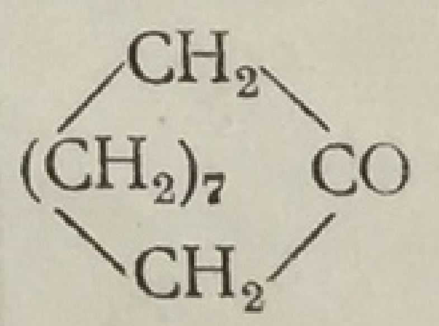
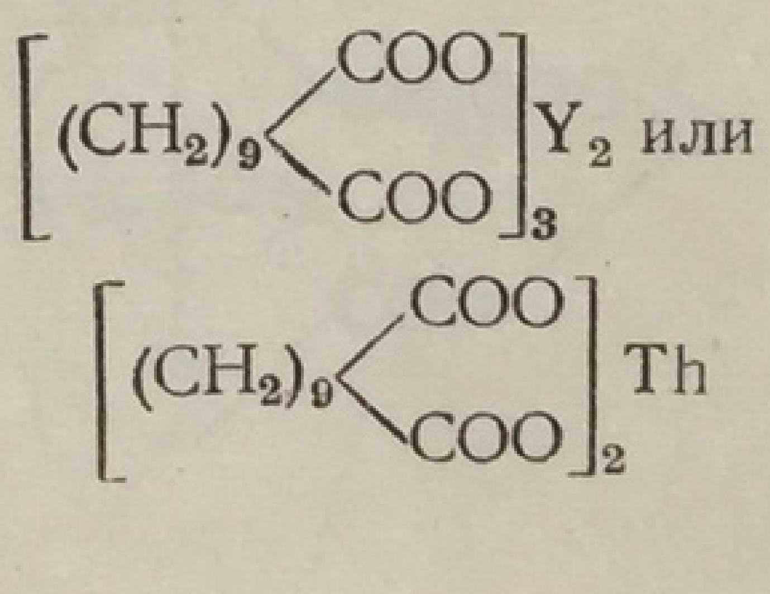
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{10}H_{12}O$	Этил-*м*-толилкетон 	*м*-Толуиловая кислота  (1)
»	Этил-*п*-толилкетон 	*п*-Толуиловая кислота  (1)
»	α-Метилгидрокоричный альдегид  CH_2—CH—C O H CH_3	Ca-соль α-метилгидрокоричной кислоты  CH_2—CH—COO CH_3 Ca 2 (1)
$C_{10}H_{16}O$	Изофенхон  CH_3 H_3C CH_2 C=O H_3C	Ba-соль 4-карбокси-2,2-4-триметилциклопентануксусной кислоты  H_3C COO Ba H_3C— CH_2COO CH_3
»	Камфора  CH_3 O H_3C—CH_3	Ca-соль гомокамфорной кислоты  CH_2COO Ca H_3C—CH_3 COO
»	То же	Pb-соль гомокамфорной кислоты  CH_2COO Pb H_3C—CH_3 COO

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Пропионовая кислота C_2H_5COOH (3)	ThO_2, ZrO_2, 460—470 °C	—	*11, 105, 111, 114*
То же	То же	—	*11, 105, 111, 114*
Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (2)	—	10	*374*
—	310—330 °C	100	*220*
—	Соль высушена, разложение в токе CO_2	70	*345, 346*
—	—	45—54	*347*

Продолжение

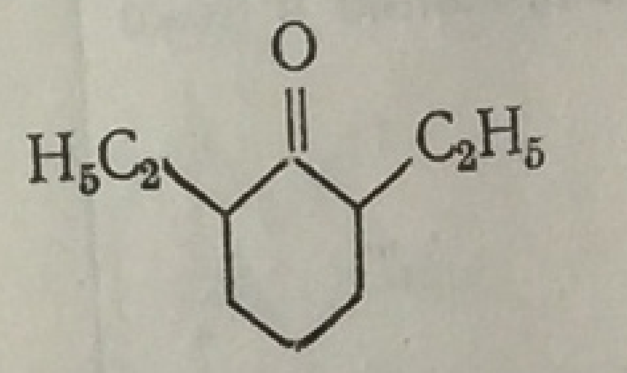
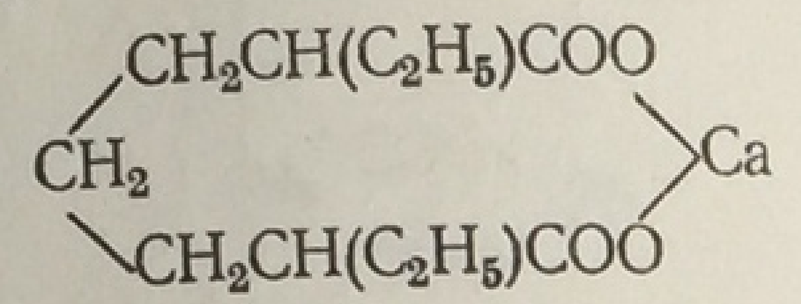
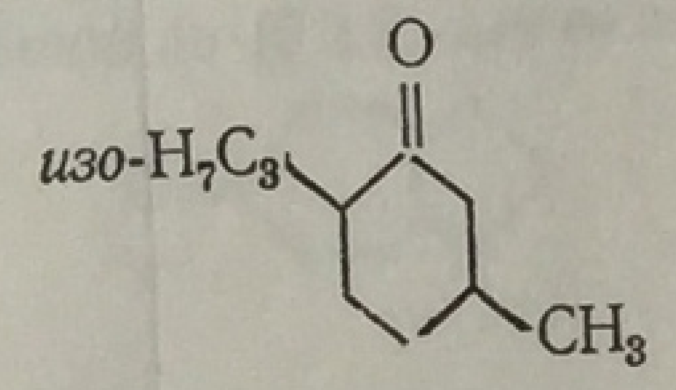
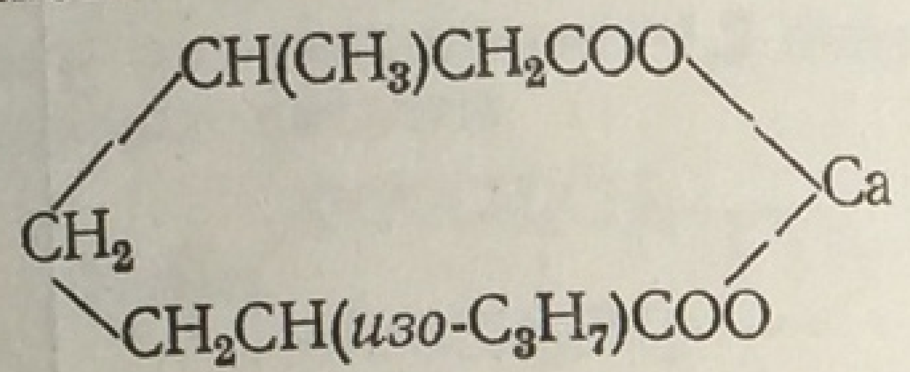
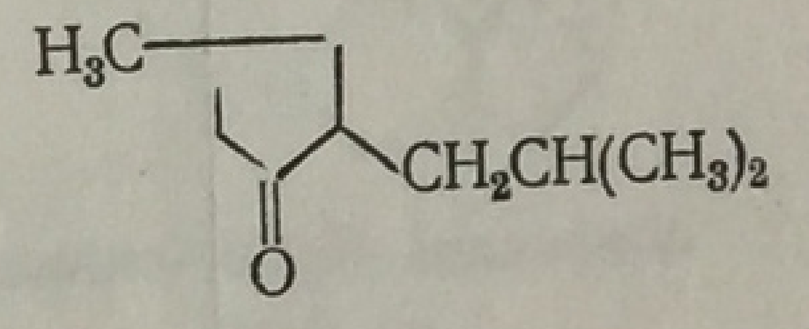
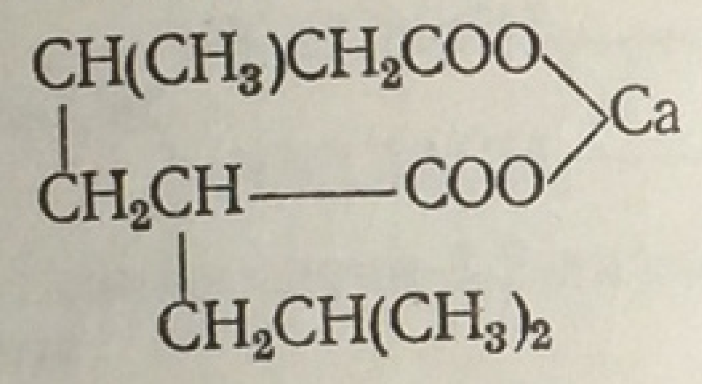
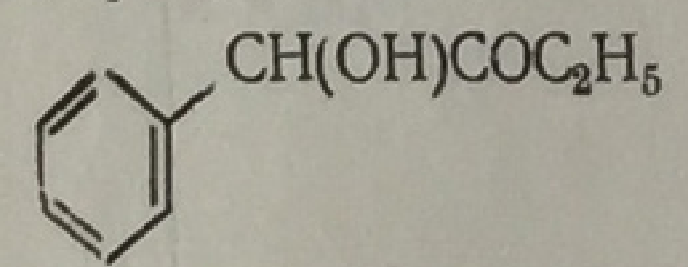
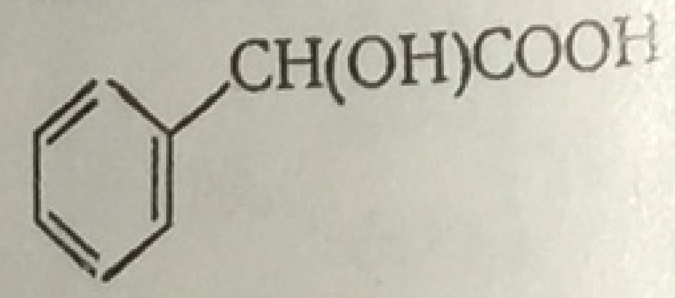
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_{10}H_{16}O$	*d,l*-Фенхон 	Pb-соль гомофенхоновой кислоты  —	Соль высушена при 120—130 °C, разложение в токе CO_2	—	*348*
»	*цис*-Бицикло-(0,3,5)-деканон-4 	Се-соль *цис*-циклопентан-1,2-дипропионовой кислоты  —	—	—	*349*
»	*транс*-Бицикло-(0,3,5)-деканон-4 	Се-соль *транс*-циклопентан-1,2-дипропионовой кислоты  —	—	—	*349*
»	Бицикло-(0,3,5)-деканон-9 	Ba-соль циклогептан-1,2-диуксусной кислоты  —	—	—	*349*
»	8-Метилгидриндон-1 	1-β-(2-Метил-2-карбоксициклогексил)-пропионовая кислота  (1) —	$Ba(OH)_2$ (0,1), 275—320 °C	37,6	*298*
»	2,6-Диметилоктадиен-2,6-аль-8 $(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2C(CH_3){=}CH{-}CHO$	Са-соль гераниевой кислоты $[(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CHCOO]_2Ca$ Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (1)	Разбавление песком, вакуум	—	*375*
$C_{10}H_{18}O$	Циклодеканон 	Th или Y-соль нонан-1,9-дикарбоновой кислоты  $\left[(CH_2)_9\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right]_3Y_2$ или $\left[(CH_2)_9\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right]_2Th$ —	350—500 °C, 12—18 *мм рт ст.*, соль высушена	0,1—0,2	*145*, *206*, *207*, *228*

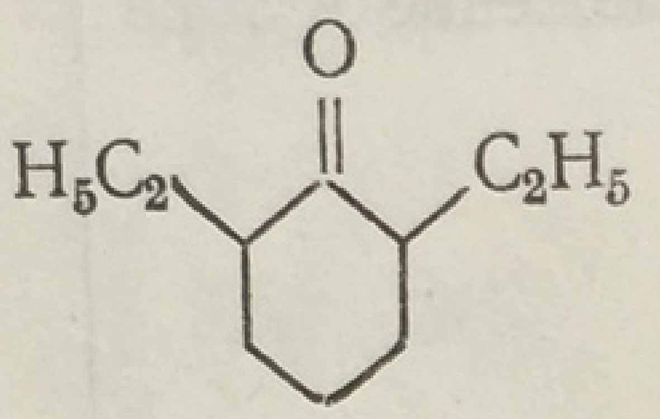
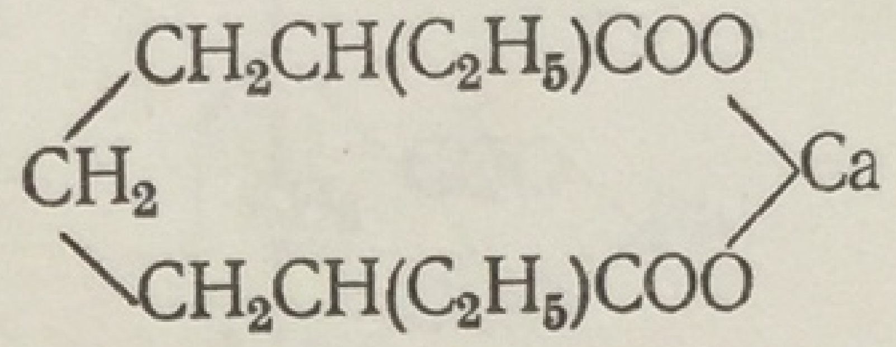
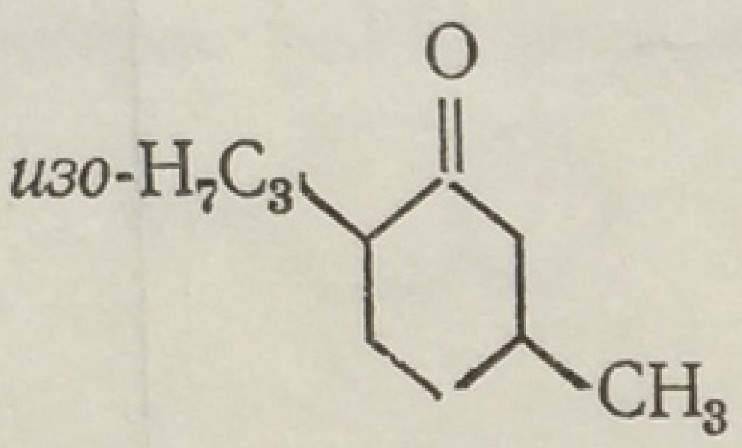
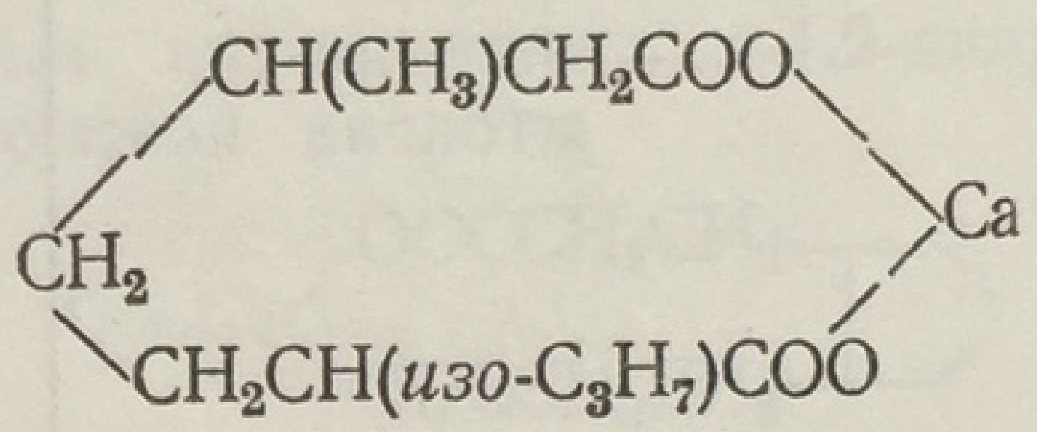
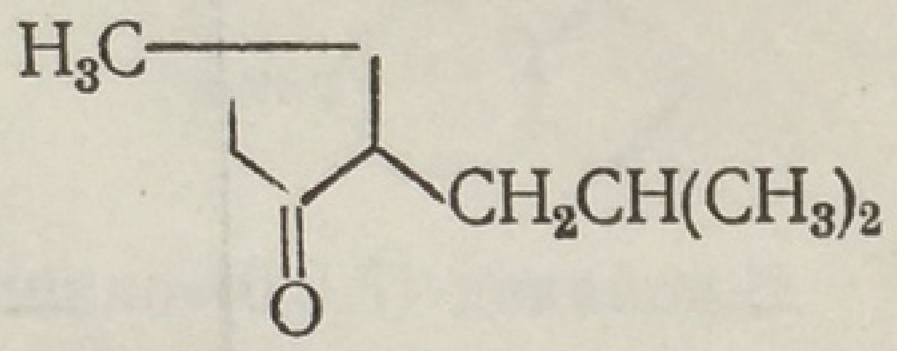
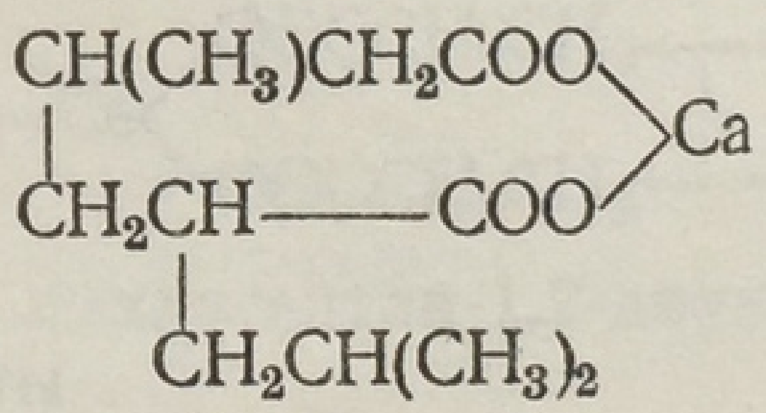
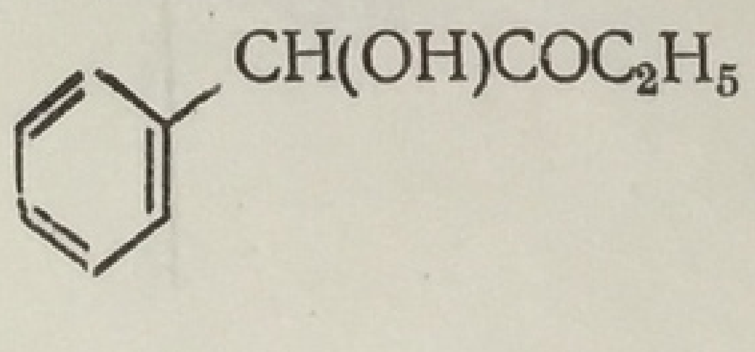
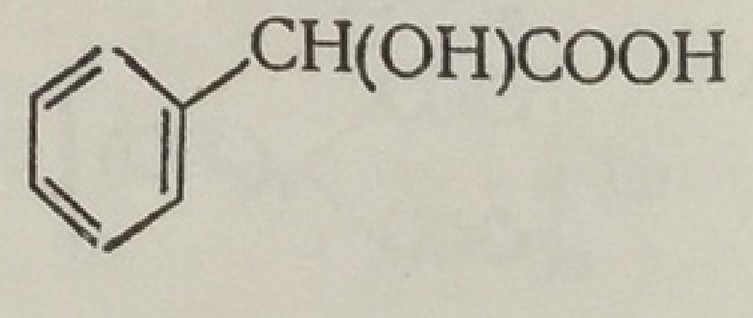
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{10}H_{16}O$	*d,l*-Фенхон 	Pb-соль гомофенхоновой кислоты 
»	*цис*-Бицикло-(0,3,5)-деканон-4 	Се-соль *цис*-циклопентан-1,2-дипропионовой кислоты 
»	*транс*-Бицикло-(0,3,5)-деканон-4 	Се-соль *транс*-циклопентан-1,2-дипропионовой кислоты 
»	Бицикло-(0,3,5)-деканон-9 	Ва-соль циклогептан-1,2-диуксусной кислоты 
»	8-Метилгидриндон-1 	1-β-(2-Метил-2-карбоксициклогексил)-пропионовая кислота  (1)
»	2,6-Диметилоктадиен-2,6-аль-8 $(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2C(CH_3){=}CH{-}CHO$	Са-соль гераниевой кислоты $[(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CHCOO]_2Ca$
$C_{10}H_{18}O$	Циклодеканон  $(CH_2)_7 \begin{matrix} CH_2 \\ \\ CH_2 \end{matrix} CO$	Th или Y-соль нонан-1,9-дикарбоновой кислоты  $\left[(CH_2)_9 \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix}\right]_3 Y_2$ или $\left[(CH_2)_9 \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix}\right]_2 Th$

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	Соль высушена при 120—130 °C, разложение в токе CO_2	—	*348*
—	—	—	*349*
—	—	—	*349*
—	—	—	*349*
—	$Ba(OH)_2$ (0,1), 275—320 °C	37,6	*298*
Ca-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (1)	Разбавление песком, вакуум	—	*375*
—	350—500 °C, 12—18 *мм рт ст.*, соль высушена	0,1—0,2	*145*, *206*, *207*, *228*

Продолжение

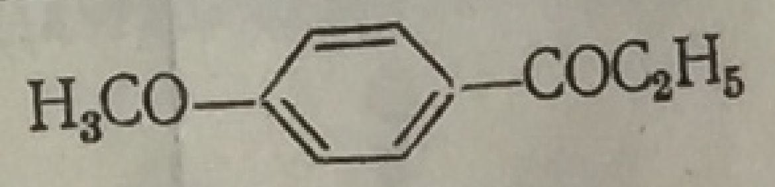
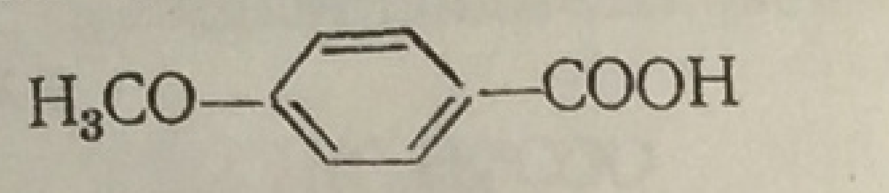
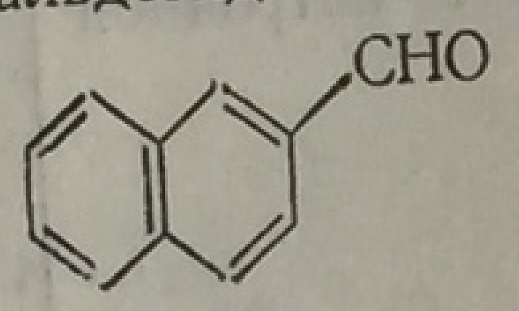
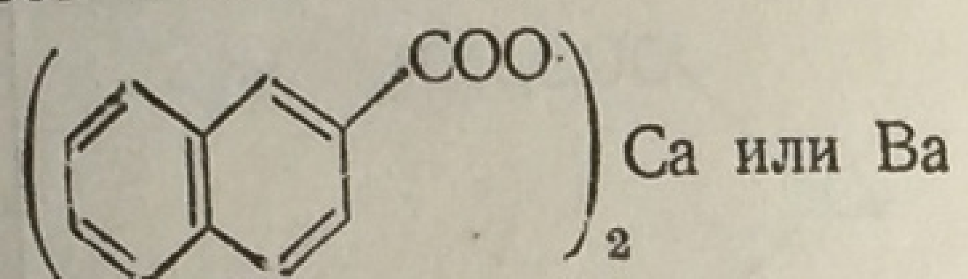
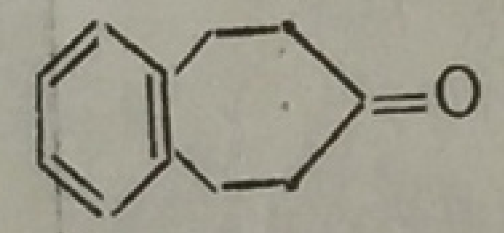
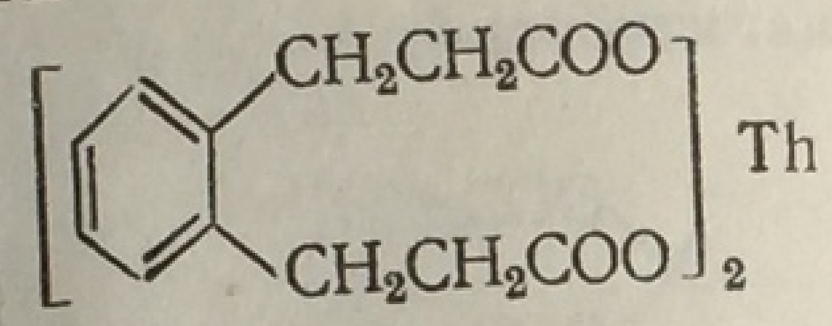
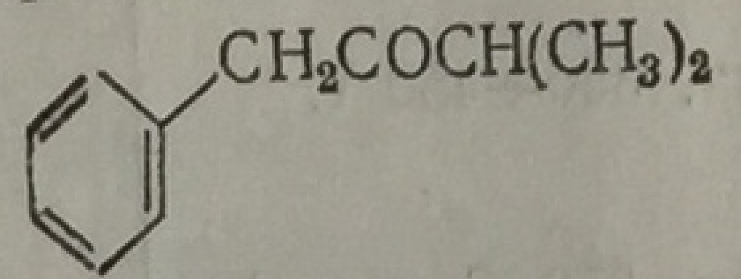
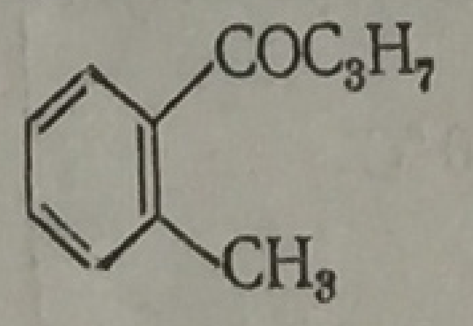
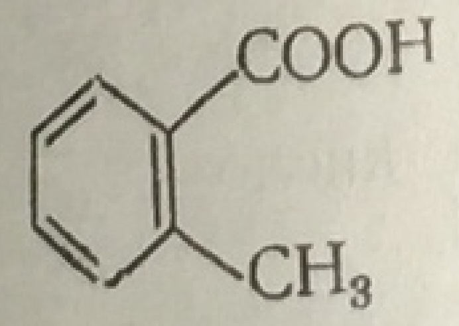
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула					
$C_{10}H_{18}O$	1,3-Диэтилциклогексанон-2 	Ca-соль α,α′-диэтилпимелиновой кислоты 	—	CaO, разложение в токе CO_2	21	*350*
»	1-Метил-4-изопропилциклогексанон-3 	Ca-соль β-метил-α′-изопропилпимелиновой кислоты 	—	Соль высушена при 120 °C, разложение с натронной известью	33,5	*351*
»	1-Метил-3-изобутилциклопентанон-4 	Ca-соль β-метил-α′-изобутиладипиновой кислоты 	—	CaO	47	*353*
»	Октиленметилкетон $CH_2{=}CH(CH_2)_6COCH_3$	Нониленовая кислота $CH_2{=}CH(CH_2)_6COOH$	Уксусная кислота CH_3COOH	Fe, Co, Cu, Ni, окислы Al, Th, Mn, Ca, Ba, Sr, Ti, 400 °C, 50 *мм рт. ст.*	—	*109*
»	Цитронеллаль $(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CHO$	Ca-соль цитронеллалевой кислоты (1) $[(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2COO]_2Ca$	Ca-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (1)	—	41	*376*
$C_{10}H_{20}O$	Метилоктилкетон $CH_3(CH_2)_7COCH_3$	Пеларгоновая кислота $CH_3(CH_2)_7COOH$ (1)	Уксусная кислота CH_3COOH (4,0—5,3)	MnO, 420—450 °C	60—62	*293*
»	То же	Ba-соль пеларгоновой кислоты $[CH_3(CH_2)_7COO]_2Ba$ (1)	Ba-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	67	*159*
»	Этилгептилкетон $CH_3(CH_2)_6COC_2H_5$	Каприловая кислота $CH_3(CH_2)_6COOH$ (1)	Пропионовая кислота C_2H_5COOH (1,5)	GeO_2/пемза, 360—450 °C	16	*42*
»	Каприновый альдегид $CH_3(CH_2)_8CHO$	Каприновая кислота $CH_3(CH_2)_8COOH$ (1)	Муравьиная кислота HCOOH (8)	MnO/асбест, 370 °C, ток CO_2, кислота в растворе CH_3OH	70	*137*
$C_{10}H_{12}O_2$	Фенилбутанол-1-он-2 	Миндальная кислота 	Пропионовая кислота C_2H_5COOH	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*118*

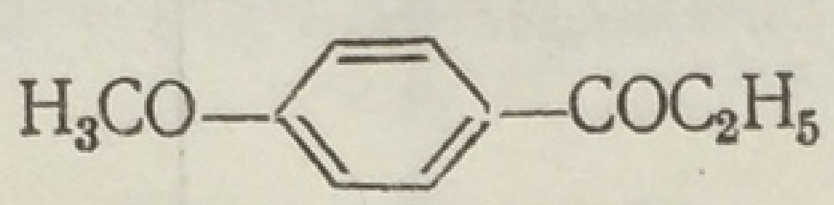
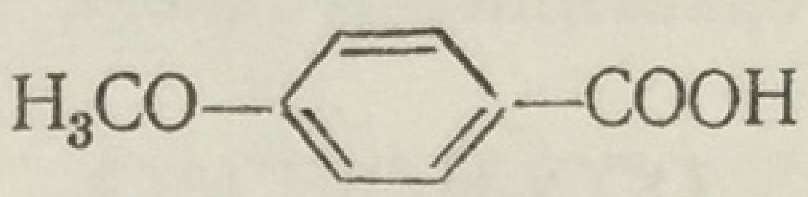
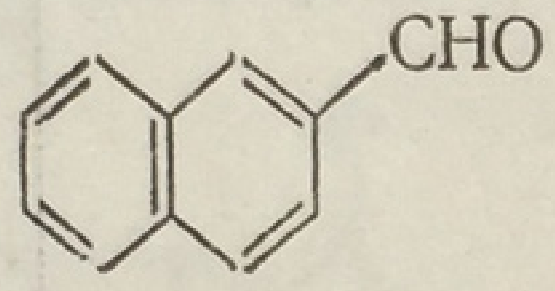
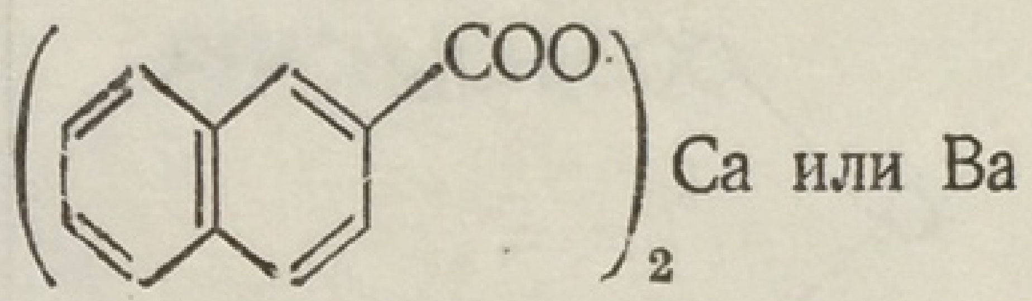
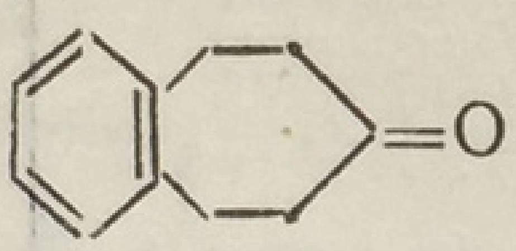
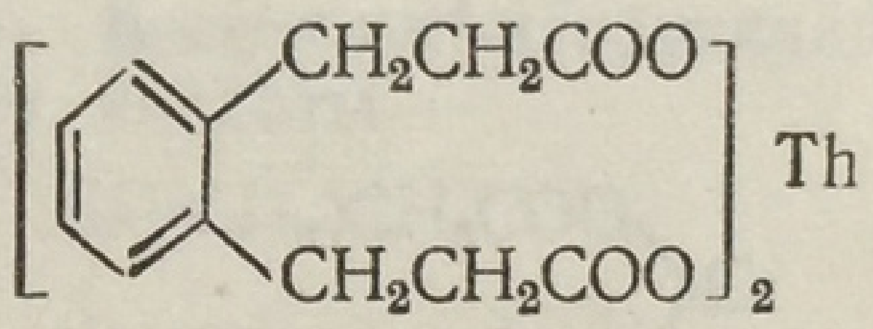
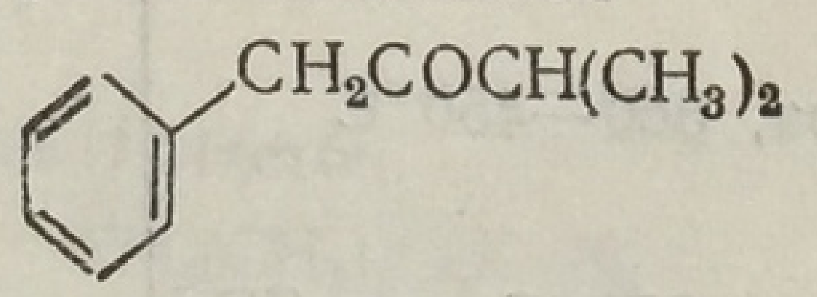
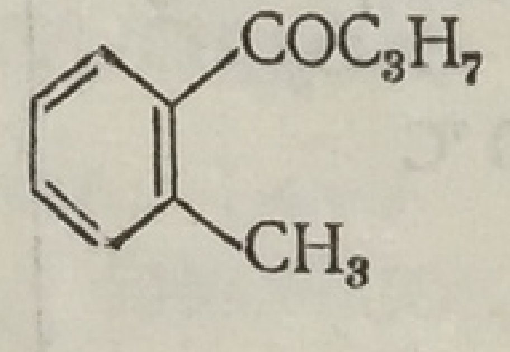
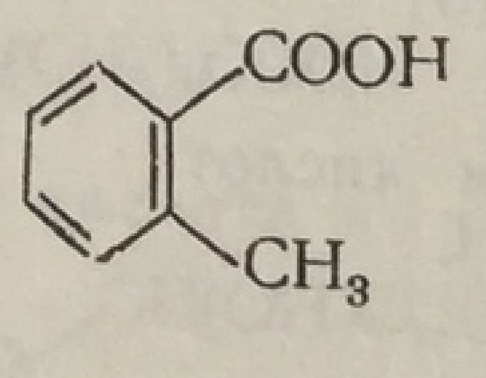
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{10}H_{18}O$	1,3-Диэтилциклогексанон-2 	Са-соль α,α′-диэтилпимелиновой кислоты 
»	1-Метил-4-изопропилциклогексанон-3 	Са-соль β-метил-α′-изопропилпимелиновой кислоты 
»	1-Метил-3-изобутилциклопентанон-4 	Са-соль β-метил-α′-изобутиладипиновой кислоты 
»	Октиленметилкетон $CH_2{=}CH(CH_2)_6COCH_3$	Нониленовая кислота $CH_2{=}CH(CH_2)_6COOH$
»	Цитронеллаль $(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CHO$	Са-соль цитронеллалевой кислоты (1) $[(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2COO]_2Ca$
$C_{10}H_{20}O$	Метилоктилкетон $CH_3(CH_2)_7COCH_3$	Пеларгоновая кислота $CH_3(CH_2)_7COOH$ (1)
»	То же	Ва-соль пеларгоновой кислоты $[CH_3(CH_2)_7COO]_2Ba$ (1)
»	Этилгептилкетон $CH_3(CH_2)_6COC_2H_5$	Каприловая кислота $CH_3(CH_2)_6COOH$ (1)
»	Каприновый альдегид $CH_3(CH_2)_8CHO$	Каприновая кислота $CH_3(CH_2)_8COOH$ (1)
$C_{10}H_{12}O_2$	Фенилбутанол-1-он-2 	Миндальная кислота 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	CaO, разложение в токе CO_2	21	*350*
—	Соль высушена при 120 °C, разложение с натронной известью	33,5	*351*
—	CaO	47	*353*
Уксусная кислота CH_3COOH	Fe, Co, Cu, Ni, окислы Al, Th, Mn, Ca, Ba, Sr, Ti, 400 °C, 50 *мм рт. ст.*	—	*109*
Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (1)	—	41	*376*
Уксусная кислота CH_3COOH (4,0—5,3)	MnO, 420—450 °C	60—62	*293*
Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	67	*159*
Пропионовая кислота C_2H_5COOH (1,5)	GeO_2/пемза, 360—450 °C	16	*42*
Муравьиная кислота $HCOOH$ (8)	MnO/асбест, 370 °C, ток CO_2, кислота в растворе CH_3OH	70	*137*
Пропионовая кислота C_2H_5COOH	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*118*

Продолжение

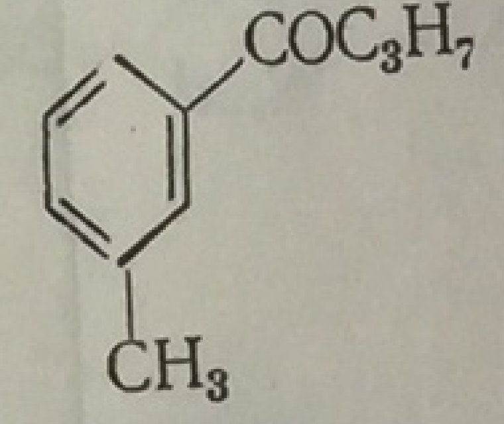
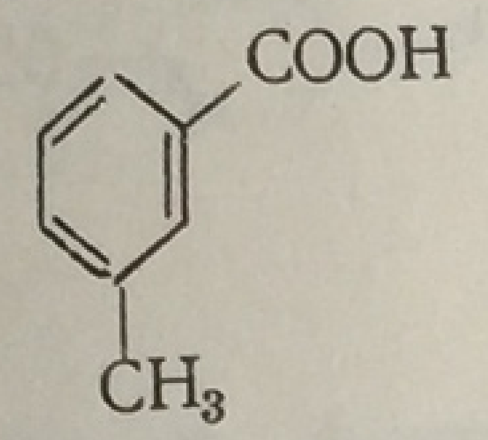
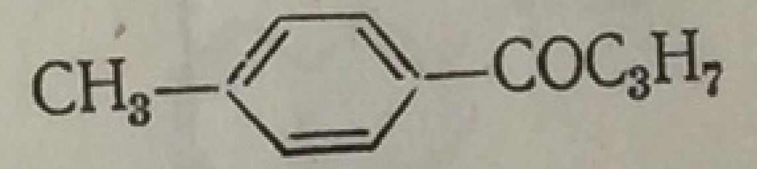
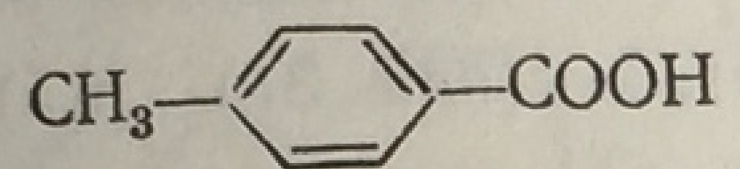
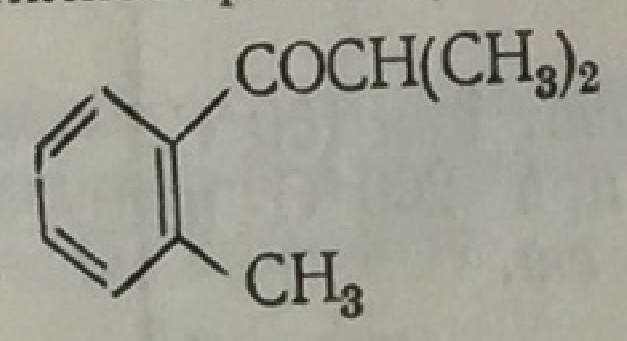
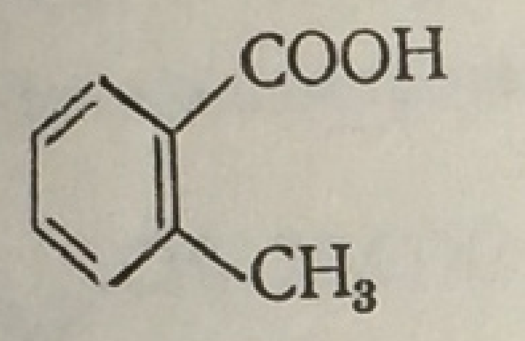
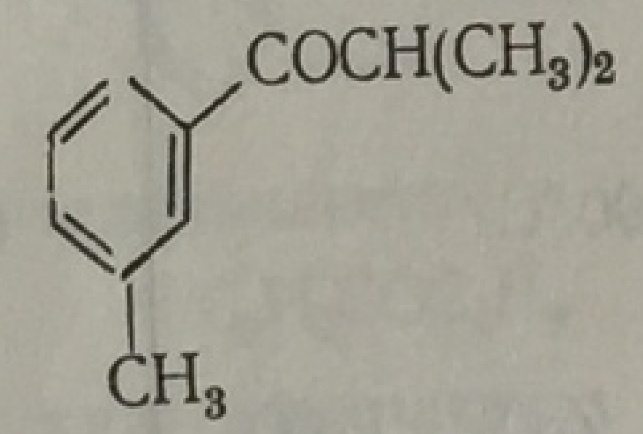
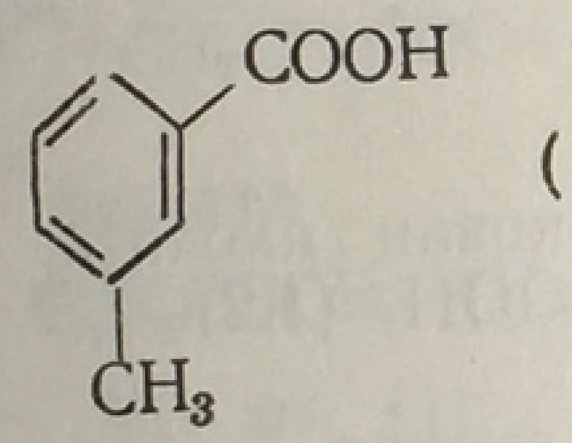
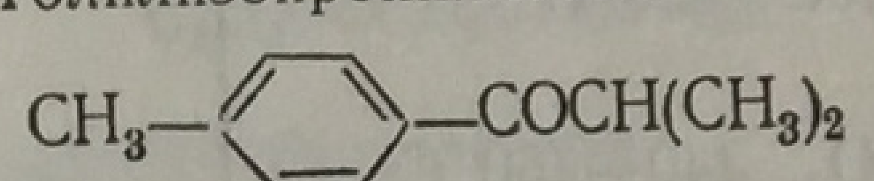
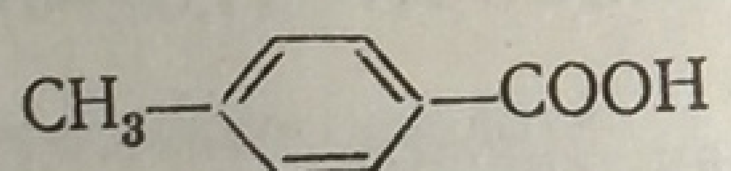
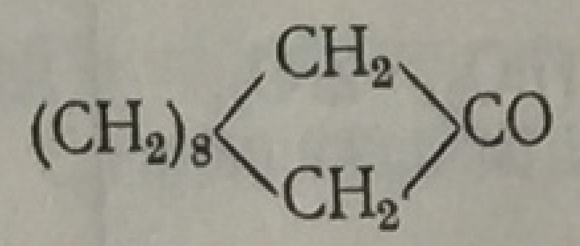
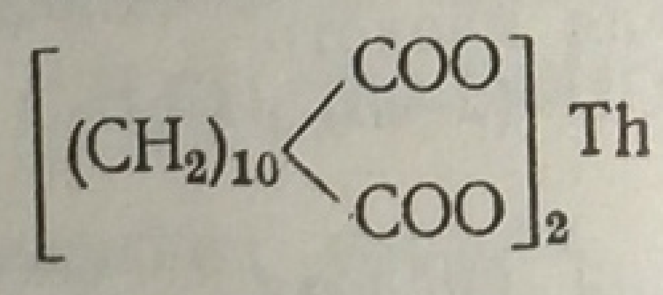
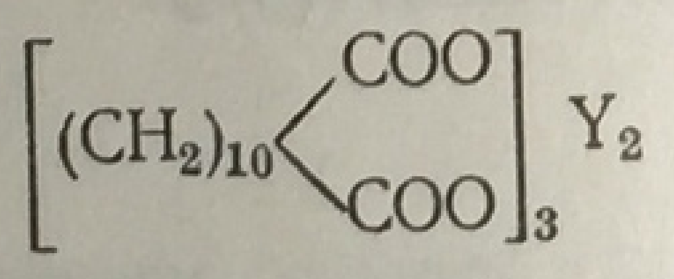
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула					
$C_{10}H_{20}O_2$	Анизилэтилкетон 	Анисовая кислота 	Пропионовая кислота C_2H_5COOH	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*118*
C_{11}						
$C_{11}H_8O$	β-Нафтальдегид 	Ca- или Ba-соль β-нафталинкарбоновой кислоты (1) 	Ca- или Ba-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (или Ba) (6,5)	Медная реторта, вакуум	40—65	*377*, 378
$C_{11}H_{12}O$	*о*-Пентанон-3-иленфенилен (бицикло-[0,4,5]-ундекатриен-1(7),8,10-он-4) 	Th-соль *о*-фенилендипропионовой кислоты 	—	Соль высушивают при 100 °C, разлагают при 200 °C и 0,1 *мм рт. ст.*	—	*352*
$C_{11}H_{14}O$	*н*-Бутилфенилкетон $C_6H_5COC_4H_9$	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1)	*н*-Валериановая кислота *н*-C_4H_9COOH (1,2)	Fe_2O_3, 430—490 °C	60	*61*
»	Изобутиленфенилкетон $C_6H_5COCH_2CH(CH_3)_2$	То же (1)	Изовалериановая кислота $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ (1,65—3)	MnO, ThO_2, ZrO_2, Fe_2O_3, CdO, 400—490 °C	27—39	*11*, *12*, *61*, *62*, *112*, *113*
»	*н*-Пропилбензилкетон $C_6H_5CH_2COC_3H_7$	Фенилуксусная кислота $C_6H_5CH_2COOH$ (1)	*н*-Масляная кислота C_3H_7COOH (3)	ThO_2, ZrO_2, 440—460 °C	—	*11*, *113*
»	Этил-β-фенилэтилкетон $C_6H_5CH_2CH_2COC_2H_5$	Фенилпропионовая кислота $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ (1)	Пропионовая кислота C_2H_5COOH (2—3)	ThO_2/пемза, ThO_2, ZrO_2, 430—460 °C, разложение в токе CO_2	55—65	*11*, *100*, *105*, *120*, *122*, *123*
»	Изопропилбензилкетон 	Фенилуксусная кислота $C_6H_5CH_2COOH$	Изомасляная кислота $(CH_3)_2CHCOOH$ (3)	ThO_2, ZrO_2, 430—460 °C	80	*11*, *105*, *113*, *123*
»	*о*-Толилпропилкетон 	*о*-Толуиловая кислота  (1)	*н*-Масляная кислота C_3H_7COOH (3)	ThO_2, ZrO_2, 460—470 °C	—	*11*, *105*, *111*, *114*

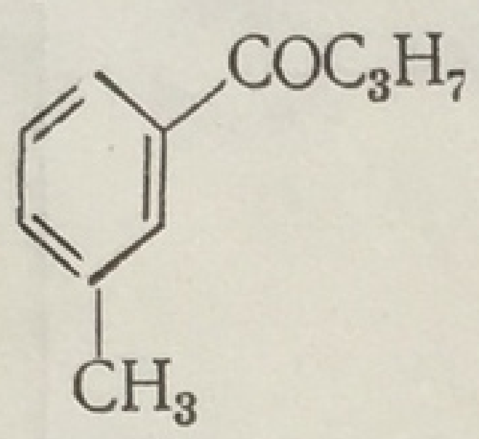
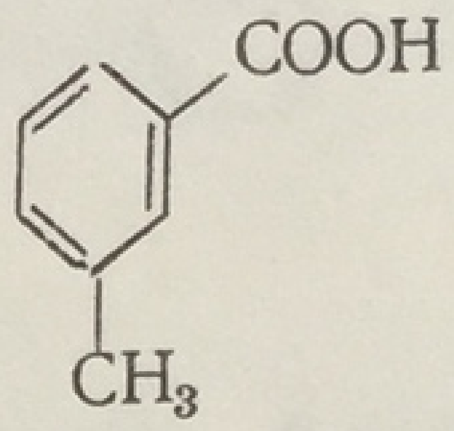
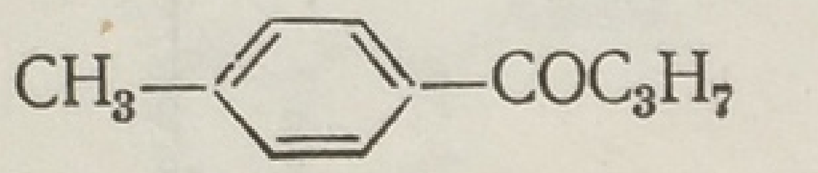
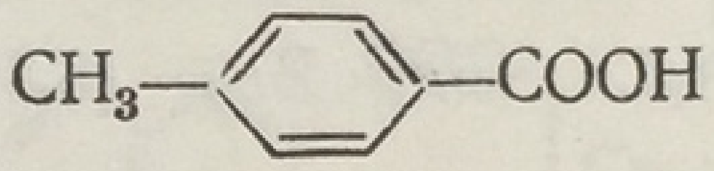
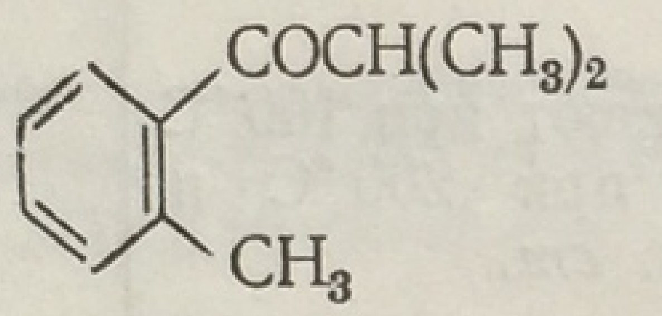
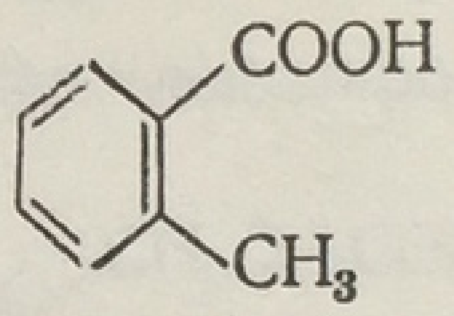
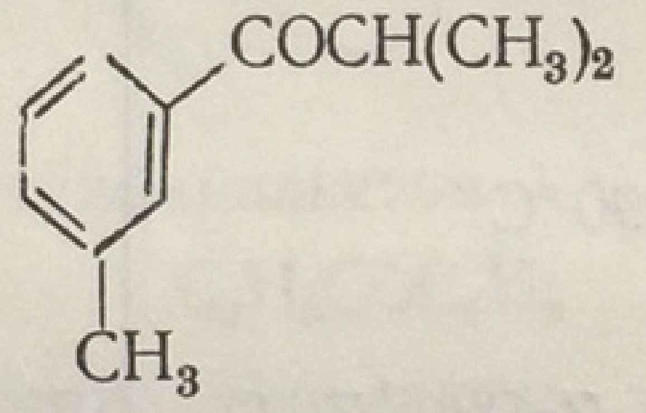
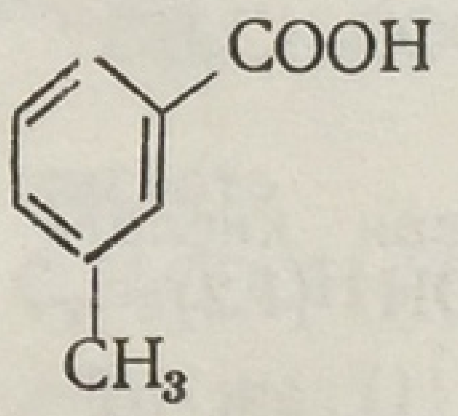
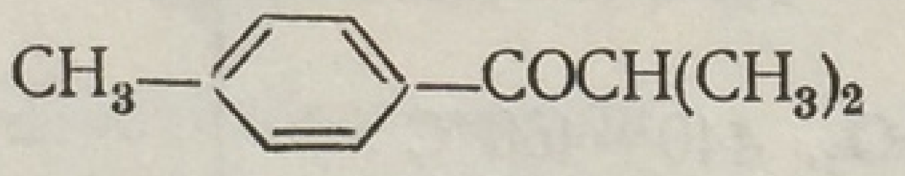
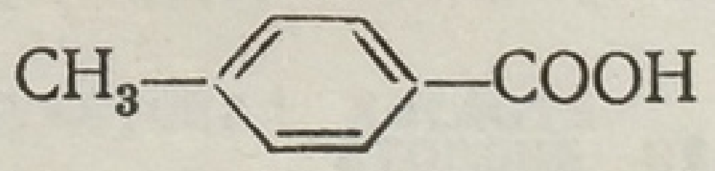
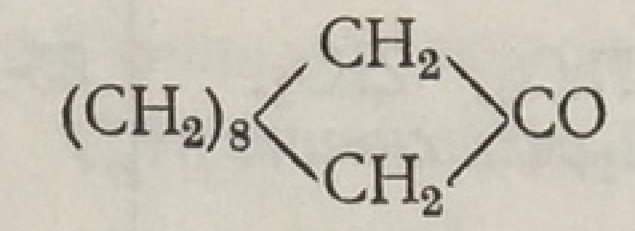
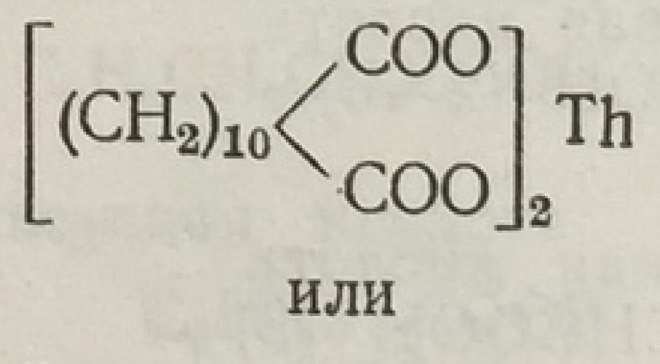
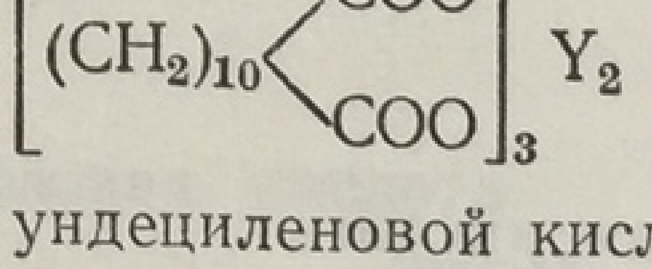
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{10}H_{20}O_2$	Анизилэтилкетон 	Анисовая кислота 
C_{11}		
$C_{11}H_8O$	β-Нафтальдегид 	Ca- или Ba-соль β-нафталинкарбоновой кислоты (1) 
$C_{11}H_{12}O$	о-Пентанон-3-иленфенилен (бицикло-[0,4,5]-ундекатриен-1 (7),8,10-он-4) 	Th-соль о-фенилендипропионовой кислоты 
$C_{11}H_{14}O$	н-Бутилфенилкетон $C_6H_5COC_4H_9$	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1)
»	Изобутиленфенилкетон $C_6H_5COCH_2CH(CH_3)_2$	То же (1)
»	н-Пропилбензилкетон $C_6H_5CH_2COC_3H_7$	Фенилуксусная кислота $C_6H_5CH_2COOH$ (1)
»	Этил-β-фенилэтилкетон $C_6H_5CH_2CH_2COC_2H_5$	Фенилпропионовая кислота $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ (1)
»	Изопропилбензилкетон 	Фенилуксусная кислота $C_6H_5CH_2COOH$
»	о-Толилпропилкетон 	о-Толуиловая кислота  (1)

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Пропионовая кислота C_2H_5COOH	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*118*
Ca- или Ba-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (или Ba) (6,5)	Медная реторта, вакуум	40—65	*377*, 378
—	Соль высушивают при 100 °C, разлагают при 200 °C и 0,1 *мм рт. ст.*	—	*352*
н-Валериановая кислота *н*-C_4H_9COOH (1,2)	Fe_2O_3, 430—490 °C	60	*61*
Изовалериановая кислота $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ (1,65—3)	MnO, ThO_2, ZrO_2, Fe_2O_3, CdO, 400—490 °C	27—39	*11*, *12*, *61*, *62*, *112*, *113*
н-Масляная кислота C_3H_7COOH (3)	ThO_2, ZrO_2, 440—460 °C	—	*11*, *113*
Пропионовая кислота C_2H_5COOH (2—3)	ThO_2/пемза, ThO_2, ZrO_2, 430—460 °C, разложение в токе CO_2	55—65	*11*, *100*, *105*, *120*, *122*, *123*
Изомасляная кислота $(CH_3)_2CHCOOH$ (3)	ThO_2, ZrO_2, 430—460 °C	80	*11*, *105*, *113*, *123*
н-Масляная кислота C_3H_7COOH (3)	ThO_2, ZrO_2, 460—470 °C	—	*11*, *105*, *111*, *114*

Продолжение

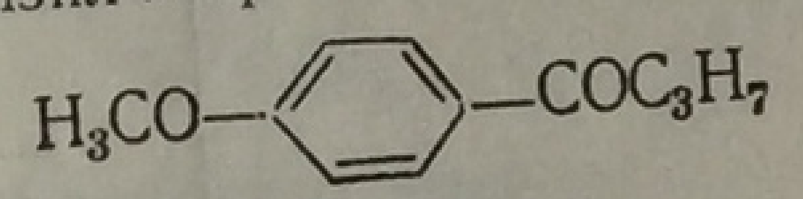
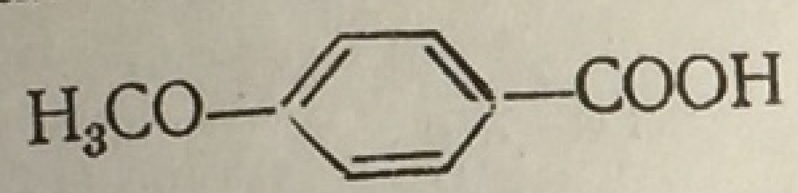
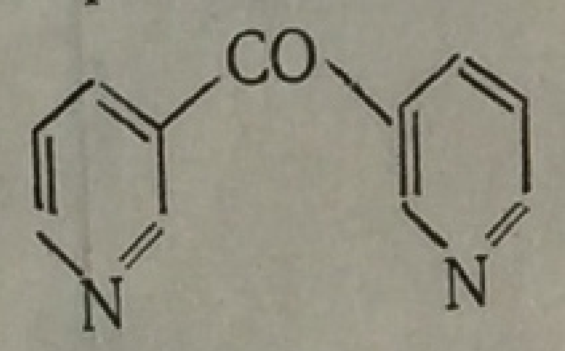
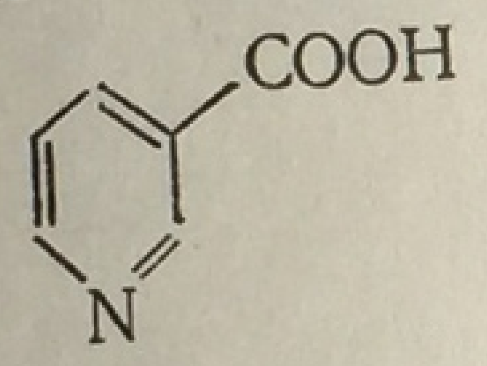
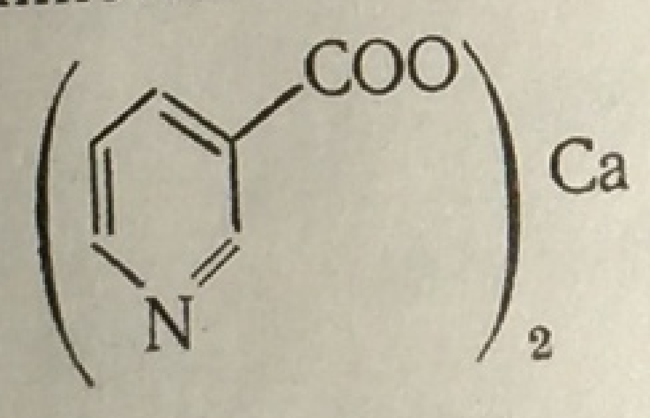
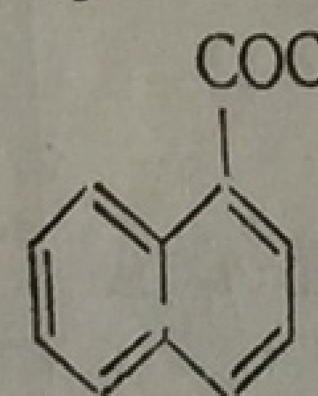
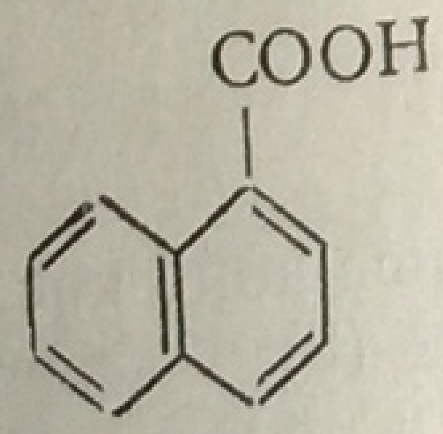
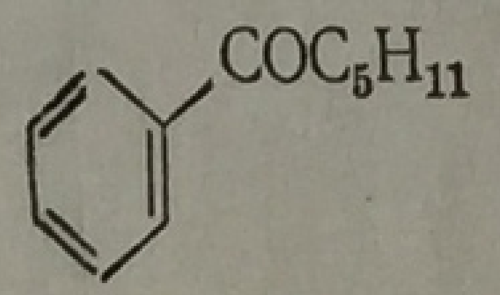
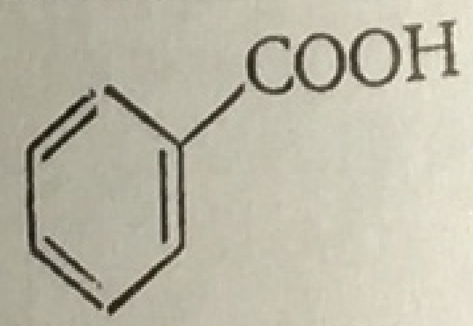
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_{11}H_{14}O$	*м*-Толилпропилкетон 	*м*-Толуиловая кислота  (1) *н*-Масляная кислота C_3H_7COOH (3)	ThO_2, ZrO_2, 460—470 °C	—	*11, 105, 111, 114*
»	*п*-Толилпропилкетон 	*п*-Толуиловая кислота  (1) То же	То же	—	*11, 105, 111, 114*
»	*о*-Толилизопропилкетон 	*о*-Толуиловая кислота  (1) Изомасляная кислота $(CH_3)_2CHCOOH$ (3)	»	—	*11, 105, 111, 114*
»	*м*-Толилизопропилкетон 	*м*-Толуиловая кислота  (1) То же	»	—	*11, 105, 111, 114*
»	*п*-Толилизопропилкетон 	*п*-Толуиловая кислота  (1) »	»	—	*11, 105, 111, 114*
$C_{11}H_{20}O$	Циклоундеканон 	Th- или Y-соли декан-1,10-дикарбоновой кислоты  или  —	390—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	0,1	*145, 206, 207*
»	Ундециленаль $CH_2{=}CH(CH_2)_8CHO$	Mn-соль ундециленовой кислоты $[CH_2{=}CH(CH_2)_8COO]_2Mn$ (1) Mn-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (3)	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	30	*177*
$C_{11}H_{22}O$	Ди-*н*-амилкетон $(н\text{-}C_5H_{11})_2CO$	Капроновая кислота $н\text{-}C_5H_{11}COOH$ —	MnO, 400—450 °C	75	*62*

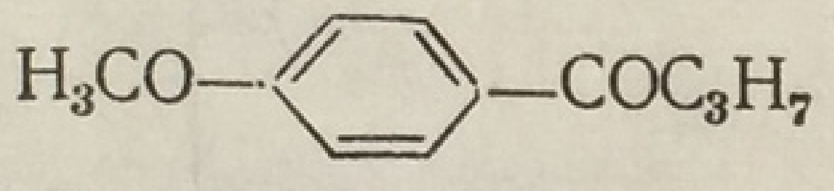
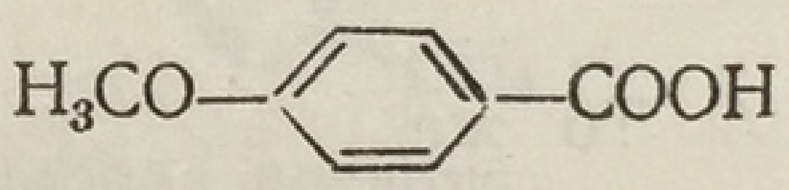
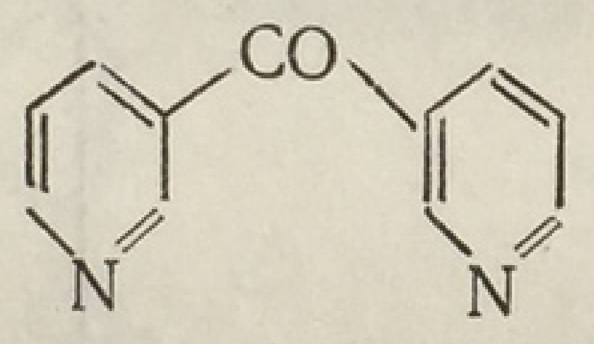
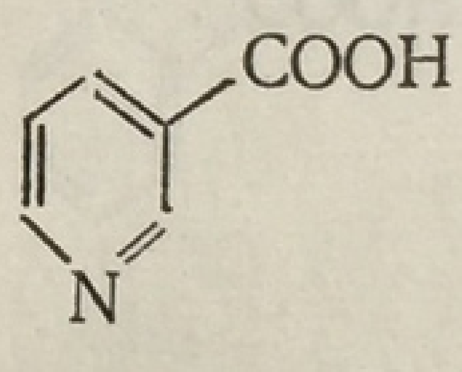
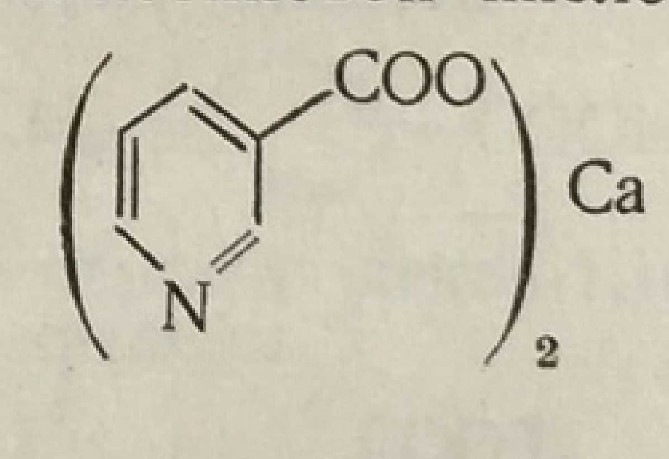
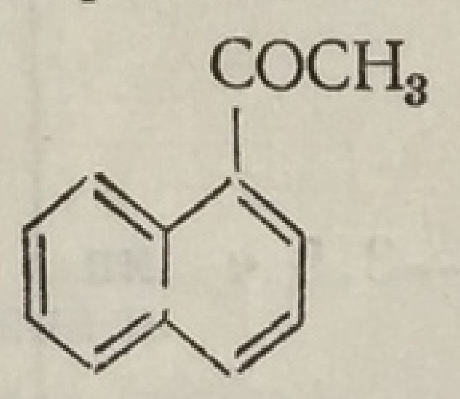
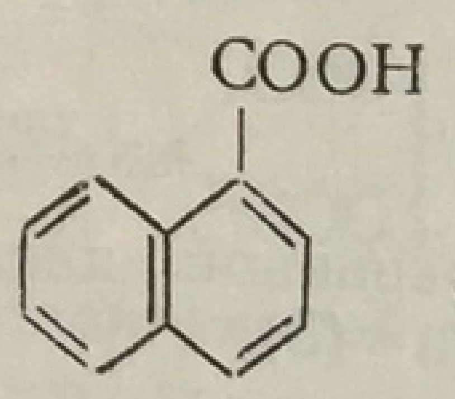
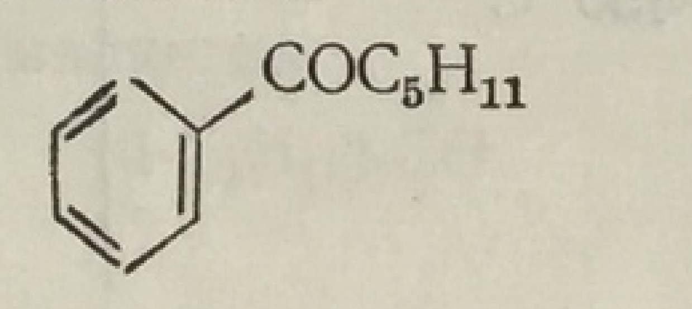
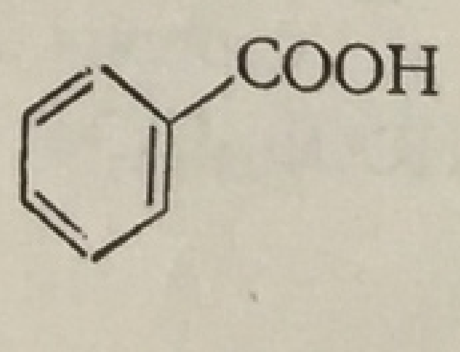
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{11}H_{14}O$	*м*-Толилпропилкетон 	*м*-Толуиловая кислота  (1)
»	*п*-Толилпропилкетон 	*п*-Толуиловая кислота  (1)
»	*о*-Толилизопропилкетон 	*о*-Толуиловая кислота  (1)
»	*м*-Толилизопропилкетон 	*м*-Толуиловая кислота  (1)
»	*п*-Толилизопропилкетон 	*п*-Толуиловая кислота  (1)
$C_{11}H_{20}O$	Циклоундеканон 	Th- или Y-соли декан-1,10-дикарбоновой кислоты  или 
»	Ундециленаль $CH_2{=}CH(CH_2)_8CHO$	Mn-соль ундециленовой кислоты $[CH_2{=}CH(CH_2)_8COO]_2Mn$ (1)
$C_{11}H_{22}O$	Ди-*н*-амилкетон $(н\text{-}C_5H_{11})_2CO$	Капроновая кислота $н\text{-}C_5H_{11}COOH$

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
н-Масляная кислота C_3H_7COOH (3)	ThO_2, ZrO_2, 460—470 °C	—	*11, 105, 111, 114*
То же	То же	—	*11, 105, 111, 114*
Изомасляная кислота $(CH_3)_2CHCOOH$ (3)	»	—	*11, 105, 111, 114*
То же	»	—	*11, 105, 111, 114*
»	»	—	*11, 105, 111, 114*
—	390—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	0,1	*145, 206, 207*
Mn-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (3)	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	30	*177*
—	MnO, 400—450 °C	75	*62*

Продолжение

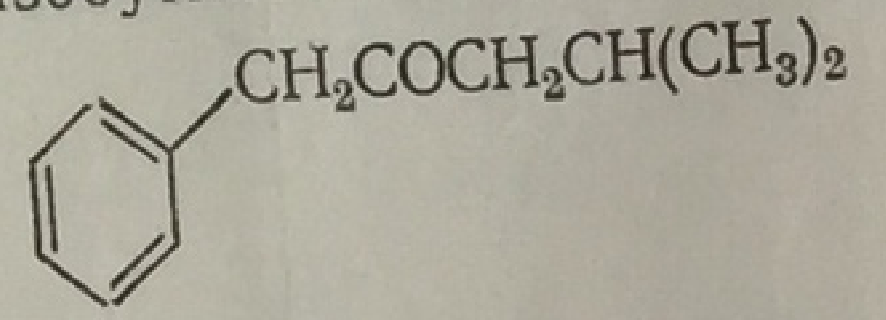
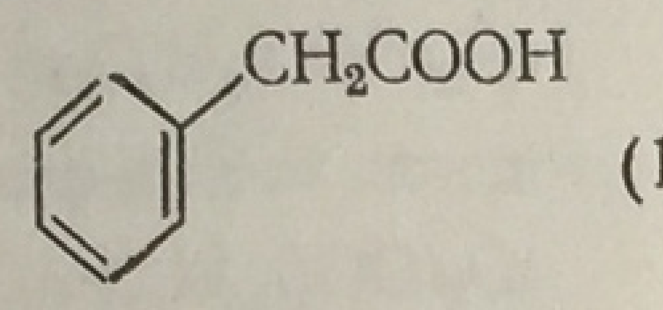
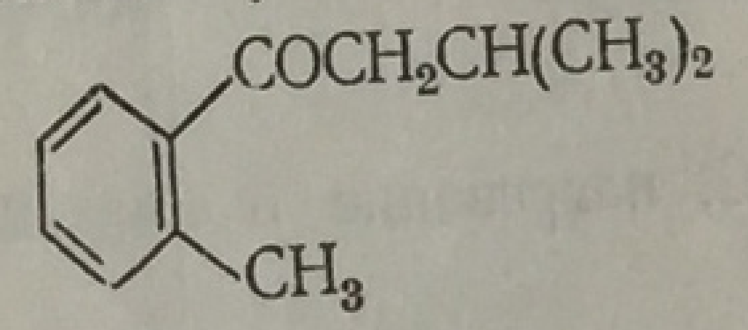
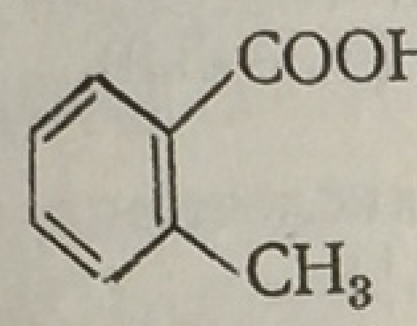
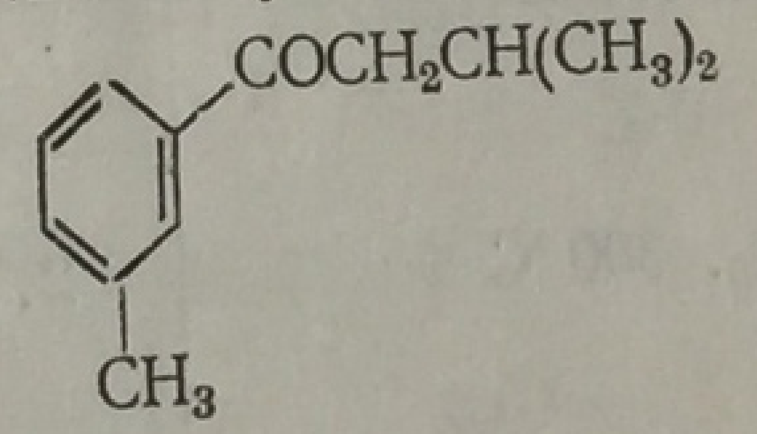
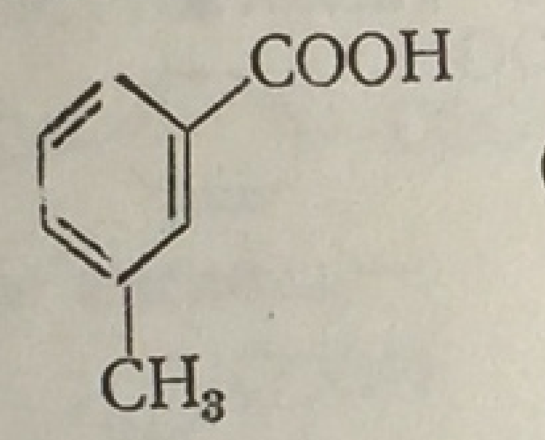
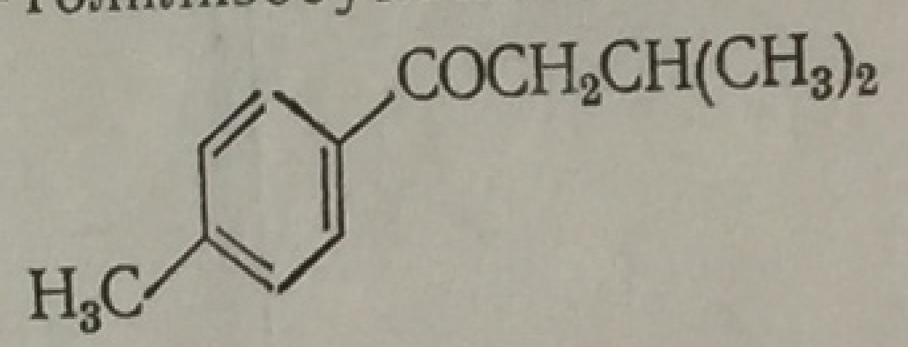
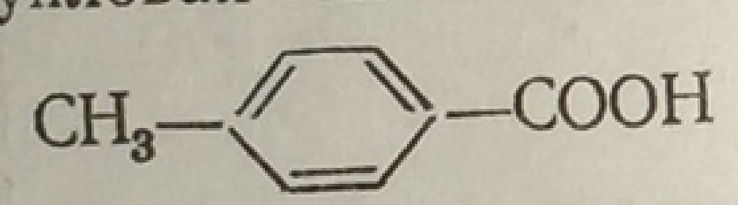
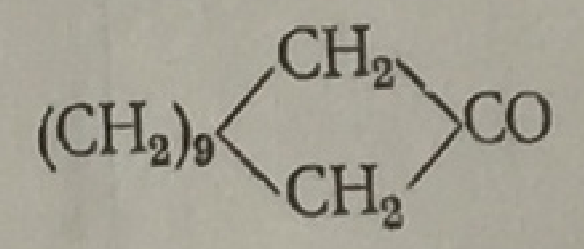
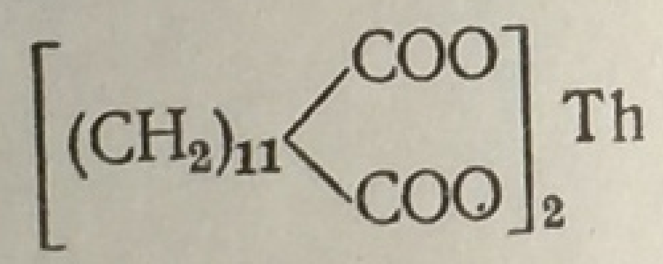
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_{11}H_{22}O$	Ди-*н*-амилкетон $(н\text{-}C_5H_{11})_2CO$	Pb-соль капроновой кислоты $(н\text{-}C_5H_{11}COO)_2Pb$	280 °C, в расплаве соли	54,1	*170*
»	То же	Ca-соль капроновой кислоты $(н\text{-}C_5H_{11}COO)_2Ca$	—	—	*305*
»	Диизоамилкетон $(изо\text{-}C_5H_{11})_2CO$	Изобутилуксусная кислота $(CH_3)_2CHCH_2CH_2COOH$	MnO, 400—450 °C	85	*62*
»	Метилнонилкетон $CH_3(CH_2)_8COCH_3$	Каприновая кислота $CH_3(CH_2)_8COOH$ (1) Уксусная кислота CH_3COOH (4,3—5,8)	MnO, 420—450 °C	30—40	*293*
»	Ундекановый альдегид $CH_3(CH_2)_9CHO$	Ундекановая кислота $CH_3(CH_2)_9COOH$ (1) Муравьиная кислота $HCOOH$ (1,1)	TiO_2, 260 °C, нагревание 5 *ч* в ампуле	25	*134*
$C_{11}H_{14}O_2$	Анизил-*н*-пропилкетон 	Анисовая кислота  *н*-Масляная кислота $н\text{-}C_3H_7COOH$	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*118*
$C_{11}H_8ON_2$	β,β′-Дипиридилкетон 	Никотиновая кислота 	ThO_2, Al_2O_3, 300 °C	2,7	*300*
»	То же	Ca-соль никотиновой кислоты 	—	—	*367*
C_{12}					
$C_{12}H_{10}O$	α-Метилнафтилкетон 	α-Нафтойная кислота  (1) Уксусная кислота CH_3COOH (3)	ThO_2, 430—455 °C	90	*11*
$C_{12}H_{16}O$	Амилфенилкетон 	Бензойная кислота  Капроновая кислота $C_5H_{11}COOH$	MnO, 400—450 °C	77	*62*

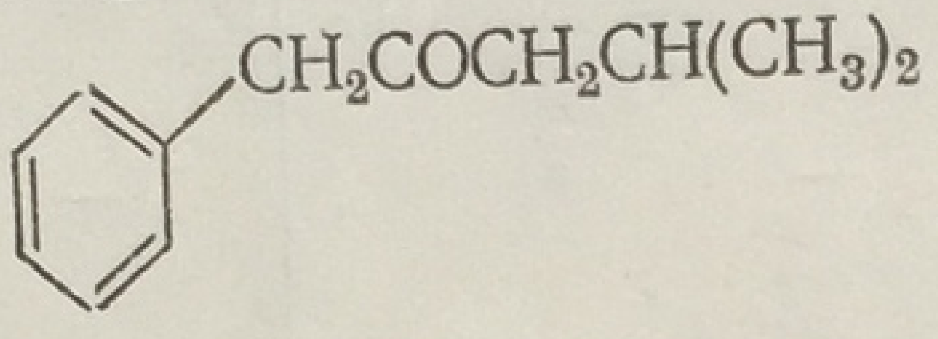
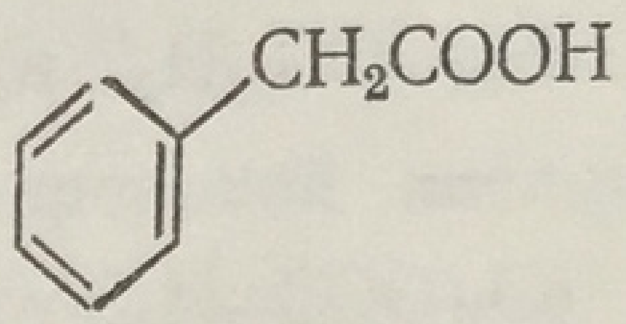
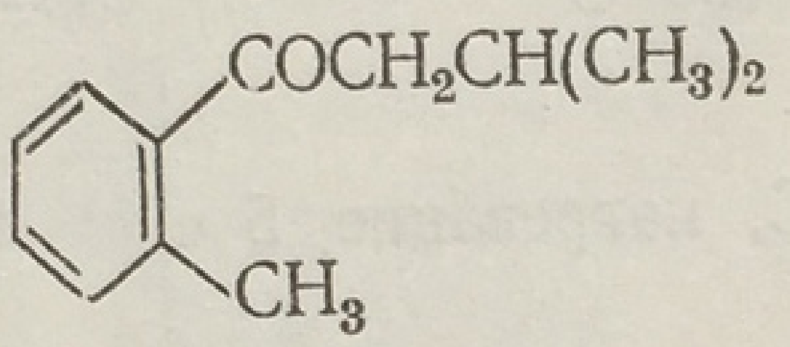
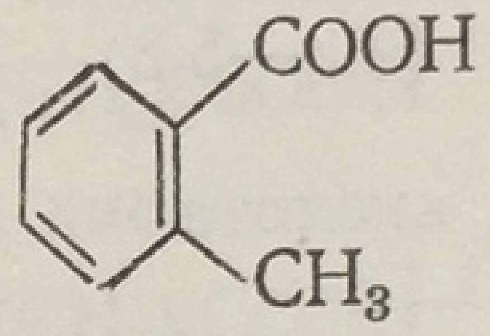
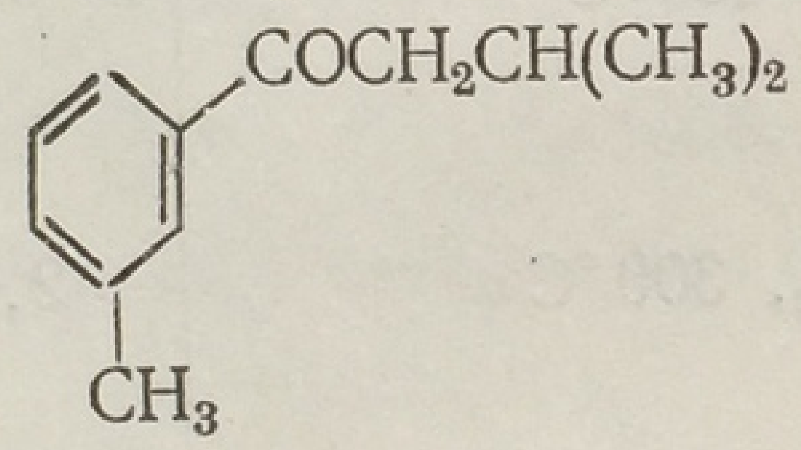
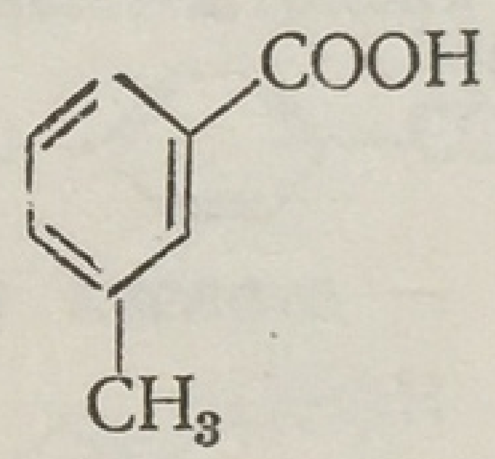
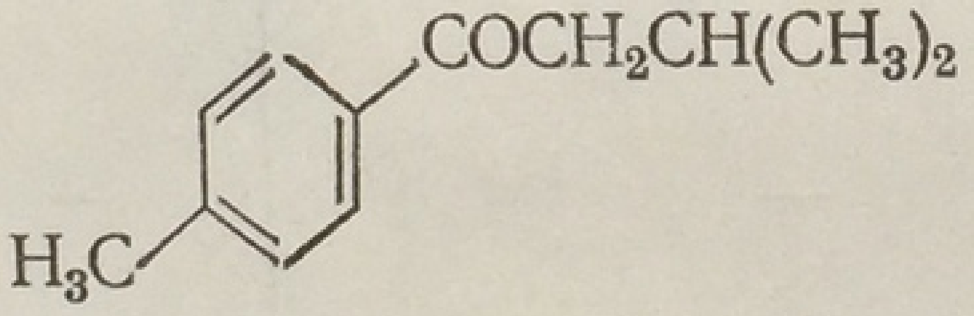
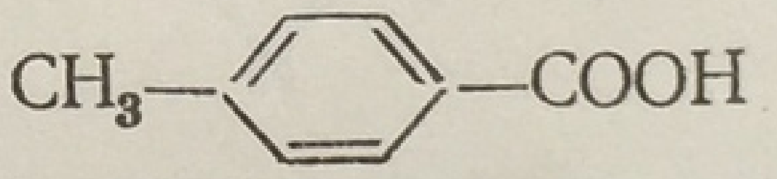
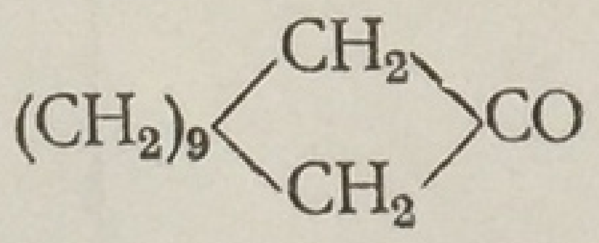
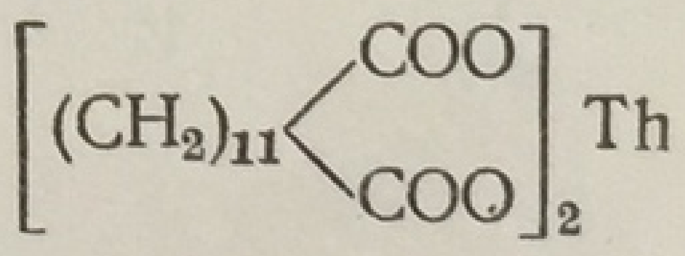
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{11}H_{22}O$	Ди-*н*-амилкетон $(н\text{-}C_5H_{11})_2CO$	Pb-соль капроновой кислоты $(н\text{-}C_5H_{11}COO)_2Pb$
»	То же	Ca-соль капроновой кислоты $(н\text{-}C_5H_{11}COO)_2Ca$
»	Диизоамилкетон $(изо\text{-}C_5H_{11})_2CO$	Изобутилуксусная кислота $(CH_3)_2CHCH_2CH_2COOH$
»	Метилнонилкетон $CH_3(CH_2)_8COCH_3$	Каприновая кислота $CH_3(CH_2)_8COOH$ (1)
»	Ундекановый альдегид $CH_3(CH_2)_9CHO$	Ундекановая кислота $CH_3(CH_2)_9COOH$ (1)
$C_{11}H_{14}O_2$	Анизил-*н*-пропилкетон 	Анисовая кислота 
$C_{11}H_8ON_2$	β,β′-Дипиридилкетон 	Никотиновая кислота 
»	То же	Ca-соль никотиновой кислоты 
C_{12}		
$C_{12}H_{10}O$	α-Метилнафтилкетон 	α-Нафтойная кислота  (1)
$C_{12}H_{16}O$	Амилфенилкетон 	Бензойная кислота 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	280 °C, в расплаве соли	54,1	*170*
—	—	—	*305*
—	MnO, 400—450 °C	85	*62*
Уксусная кислота CH_3COOH (4,3—5,8)	MnO, 420—450 °C	30—40	*293*
Муравьиная кислота HCOOH (1,1)	TiO_2, 260 °C, нагревание 5 *ч* в ампуле	25	*134*
н-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*118*
—	ThO_2, Al_2O_3, 300 °C	2,7	*300*
—	—	—	*367*
Уксусная кислота CH_3COOH (3)	ThO_2, 430—455 °C	90	*11*
Капроновая кислота $C_5H_{11}COOH$	MnO, 400—450 °C	77	*62*

Продолжение

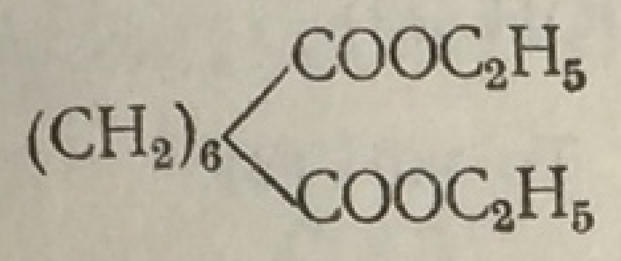
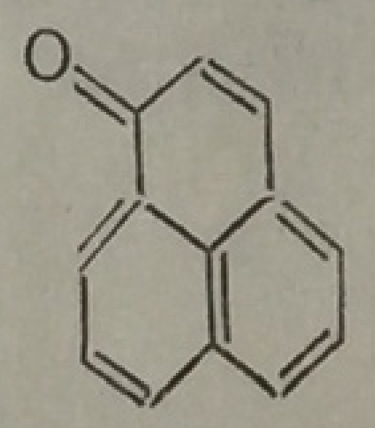
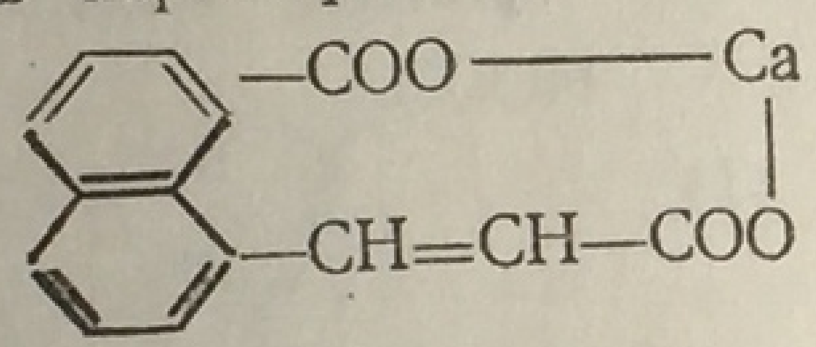
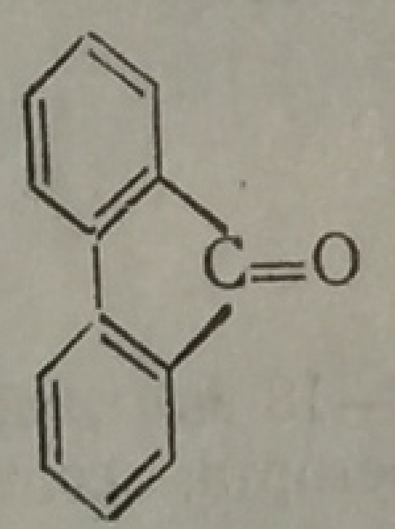
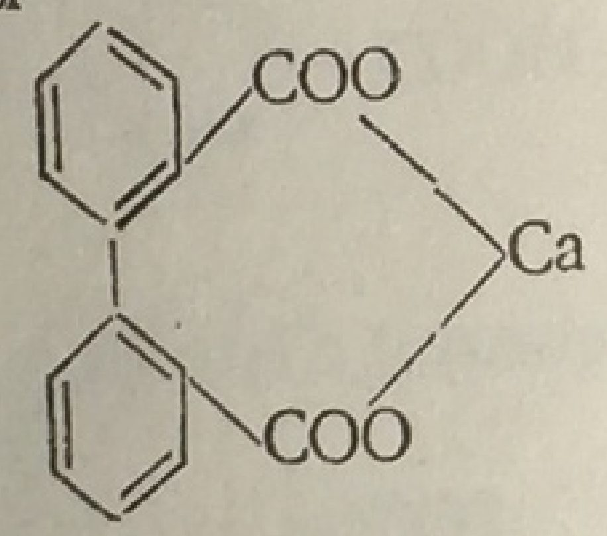
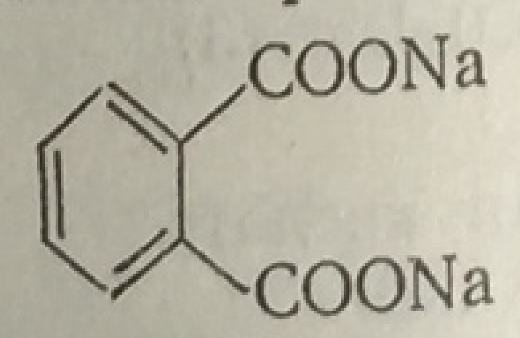
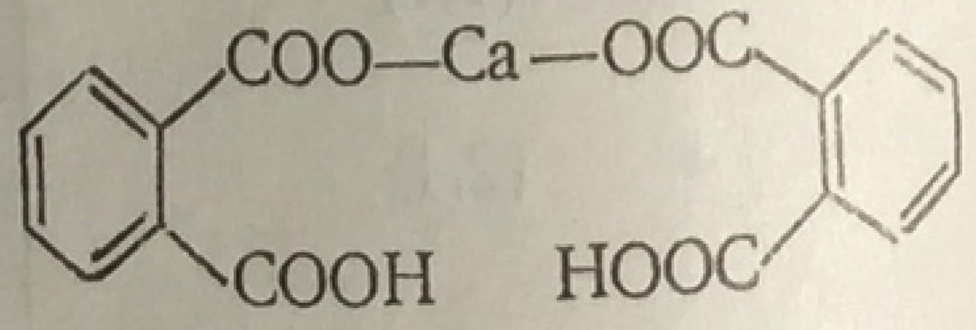
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_{12}H_{16}O$	Изобутилбензилкетон 	Фенилуксусная кислота  (1) Изовалериановая кислота $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ (3)	ThO_2, ZrO_2, 450—470 °C	80	*11, 113*
»	Пропил-β-фенилэтилкетон $C_6H_5CH_2CH_2COC_3H_7$	Фенилпропионовая кислота $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ (1) *н*-Масляная кислота C_3H_7COOH (3)	ThO_2, ZrO_2, 430—460 °C	80	*11, 105, 123*
»	*о*-Толилизобутилкетон 	*о*-Толуиловая кислота  (1) То же (3)	ThO_2, ZrO_2, 460—470 °C	~100	*11, 105, 111*
»	*м*-Толилизобутилкетон 	*м*-Толуиловая кислота  (1) »	То же	~100	*11, 105, 111*
»	*п*-Толилизобутилкетон 	*п*-Толуиловая кислота  (1) »	ThO_2, ZrO_2, 430—460 °C	~100	*11, 105, 111*
$C_{12}H_{22}O$	Циклододеканон 	Th-соль ундекан-1,11-дикарбоновой кислоты  —	350—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	—	*206, 207, 230*
$C_{12}H_{24}O$	Этилнонилкетон $CH_3(CH_2)_8COC_2H_5$	Каприновая кислота $CH_3(CH_2)_8COOH$ (1) Пропионовая кислота C_2H_5COOH (1,5)	GeO_2/пемза, 360—460 °C	12	*42*
»	Метилдецилкетон $CH_3(CH_2)_9COCH_3$	Ва-соль ундекановой кислоты $[CH_3(CH_2)_9COO]_2Ba$ (1) Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	64	*159*
»	Лауриновый альдегид $CH_3(CH_2)_{10}CHO$	Лауриновая кислота $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ (1) Муравьиная кислота HCOOH (10)	MnO/асбест, 355—360 °C, кислота в растворе CH_3OH	30—32	*136*
»	То же	То же То же (1,1)	TiO_2, 260 °C, нагревание 5 *ч*, в ампуле	31	*134*
»	»	» » (2,4)	MgO, 370—380 °C, 145 *ч*, 50—200 *мм рт. ст.*	65	*101*

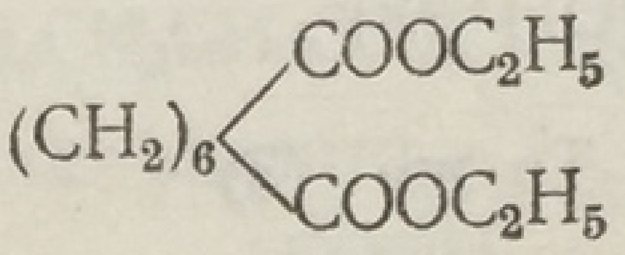
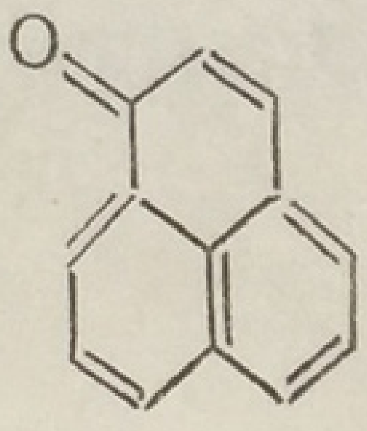
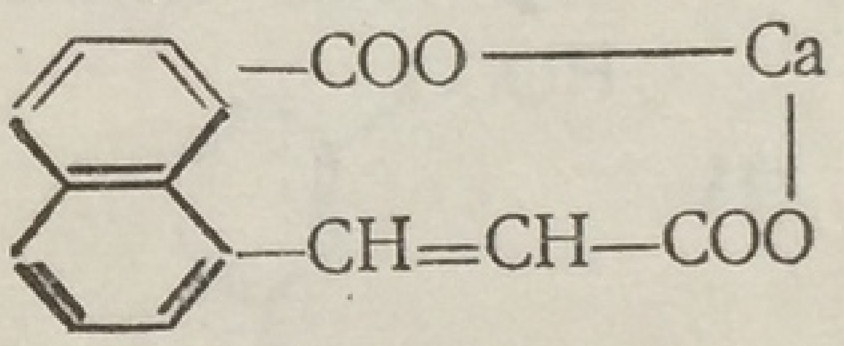
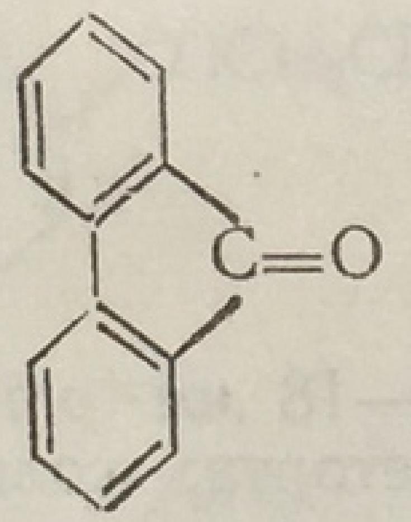
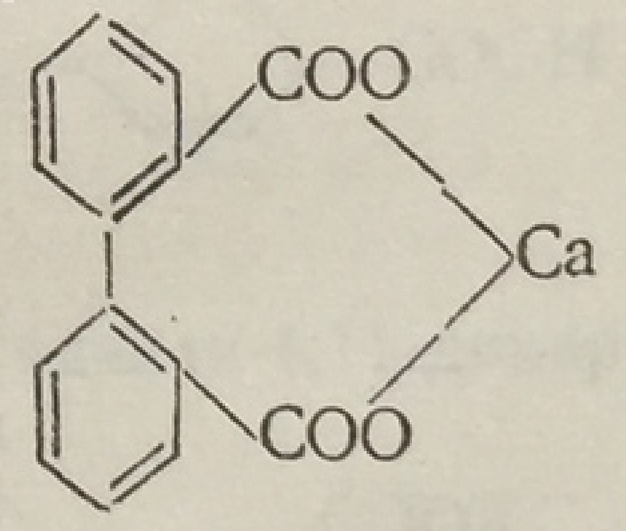
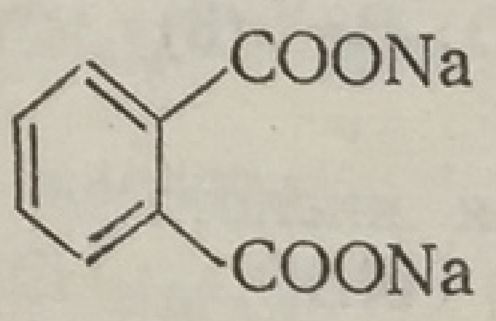
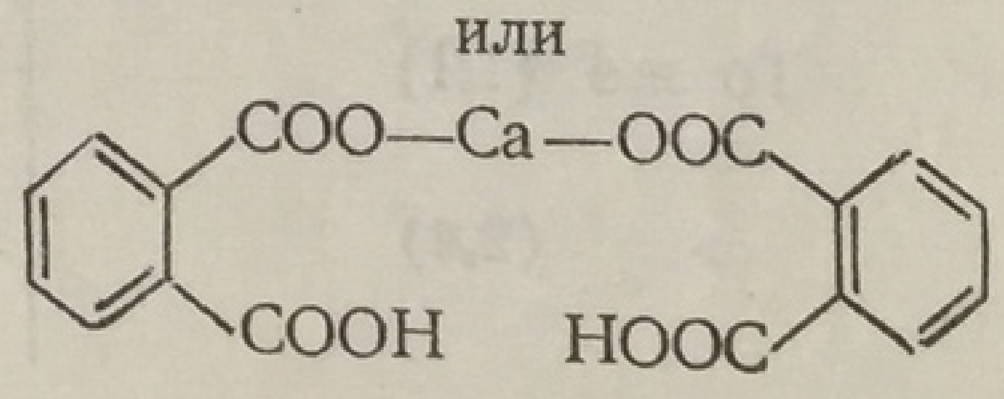
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{12}H_{16}O$	Изобутилбензилкетон 	Фенилуксусная кислота  (1)
»	Пропил-β-фенилэтилкетон $C_6H_5CH_2CH_2COC_3H_7$	Фенилпропионовая кислота $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ (1)
»	*о*-Толилизобутилкетон 	*о*-Толуиловая кислота  (1)
»	*м*-Толилизобутилкетон 	*м*-Толуиловая кислота  (1)
»	*п*-Толилизобутилкетон 	*п*-Толуиловая кислота  (1)
$C_{12}H_{22}O$	Циклододеканон  $(CH_2)_9<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{}}>CO$	Th-соль ундекан-1,11-дикарбоновой кислоты  $\left[(CH_2)_{11}<\overset{COO}{\underset{COO}{}}\right]_2Th$
$C_{12}H_{24}O$	Этилнонилкетон $CH_3(CH_2)_8COC_2H_5$	Каприновая кислота $CH_3(CH_2)_8COOH$ (1)
»	Метилдецилкетон $CH_3(CH_2)_9COCH_3$	Ва-соль ундекановой кислоты $[CH_3(CH_2)_9COO]_2Ba$ (1)
»	Лауриновый альдегид $CH_3(CH_2)_{10}CHO$	Лауриновая кислота $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ (1)
»	То же	То же
»	»	»

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Изовалериановая кислота $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ (3)	ThO_2, ZrO_2, 450—470 °C	80	*11, 113*
н-Масляная кислота C_3H_7COOH (3)	ThO_2, ZrO_2, 430—460 °C	80	*11, 105, 123*
То же (3)	ThO_2, ZrO_2, 460—470 °C	~100	*11, 105, 111*
»	То же	~100	*11, 105, 111*
»	ThO_2, ZrO_2, 430—460 °C	~100	*11, 105, 111*
—	350—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	—	*206, 207, 230*
Пропионовая кислота C_2H_5COOH (1,5)	GeO_2/пемза, 360—460 °C	12	*42*
Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	64	*159*
Муравьиная кислота $HCOOH$ (10)	MnO/асбест, 355—360 °C, кислота в растворе CH_3OH	30—32	*136*
То же (1,1)	TiO_2, 260 °C, нагревание 5 *ч*, в ампуле	31	*134*
» (2,4)	MgO, 370—380 °C, 145 *ч*, 50—200 *мм рт. ст.*	65	*101*

Продолжение

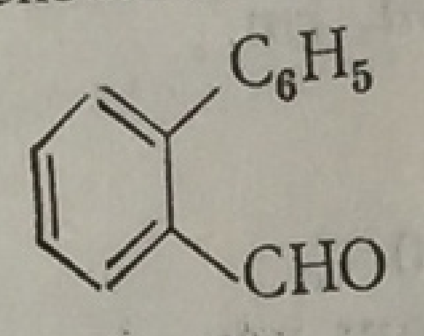
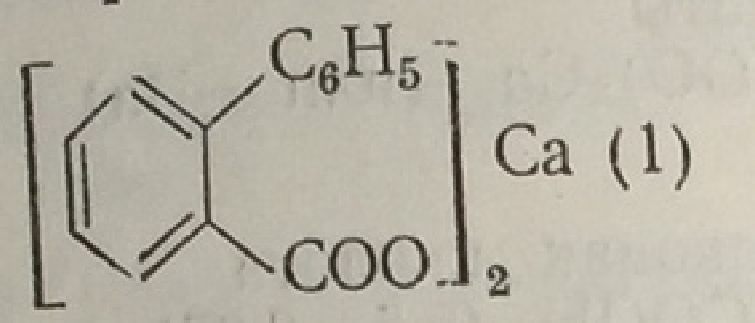
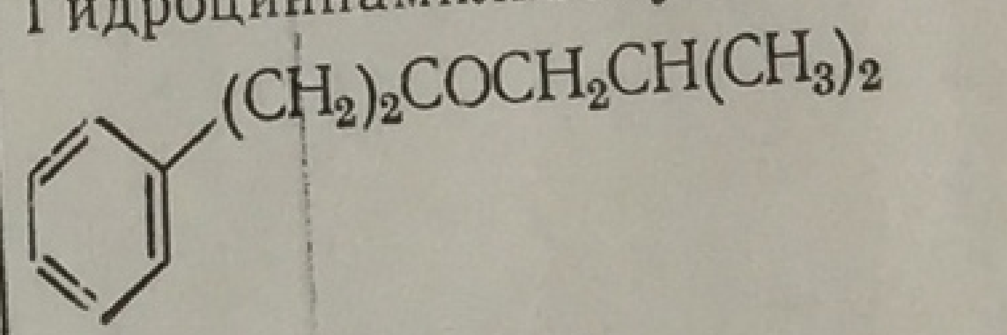
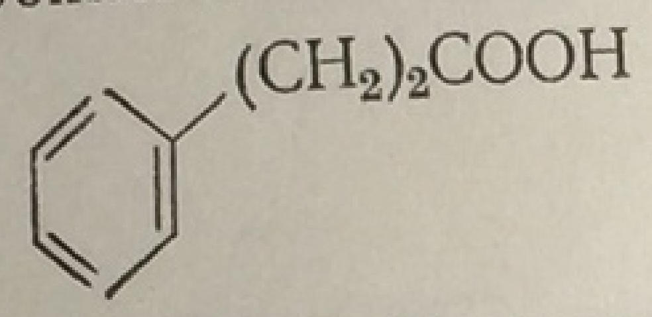
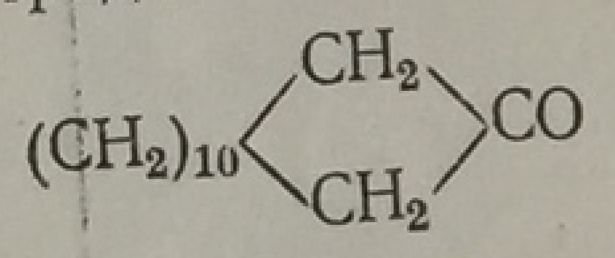
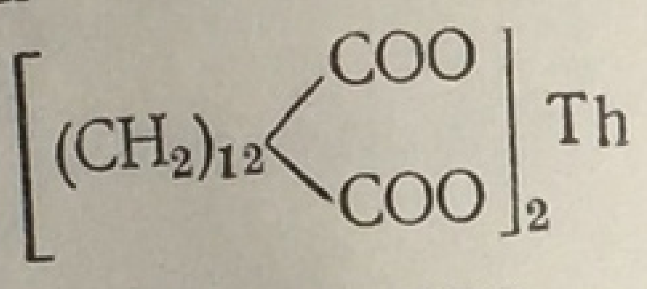
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула					
$C_{12}H_{24}O$	Лауриновый альдегид $CH_3(CH_2)_{10}CHO$	Ca- или Ba-соль лауриновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2Ca$ или Ba (1)	Ca- или Ba-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (или -Ba) (5)	Разбавитель $CaCO_3$ 15—25 *мм рт. ст.*	35—40	*379*
$C_{12}H_{22}O_2$	Додекандион-3,10 $C_2H_5CO(CH_2)_6COC_2H_5$	Диэтиловый эфир пробковой кислоты  (1) $(CH_2)_6<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$	Пропионовая кислота C_2H_5COOH (5,5—8,25)	ThO_2, ZrO_2, 400 °С, 4—9 *ч* с током или без тока N_2	10	*130*
C_{13}						
$C_{13}H_8O$	Перинафтенкетон 	Ca-соль перинафтеновой кислоты 	—	—	—	*354*
»	Флуоренон 	Ca-соль *o,o'*-дифенилдикарбоновой кислоты 	—	$Ca(OH)_2$	—	*355*
$C_{13}H_{10}O$	Бензофенон $C_6H_5COC_6H_5$	Бензойная кислота C_6H_5COOH	—	Li_2CO_3, $CaCO_3$, CaC_2, 550—700 °С	—	*32, 110*
»	То же	Na- или Li-соль бензойной кислоты C_6H_5COONa (или Li)	—	2 *мм рт. ст.*, в расплаве соли	15—28	*147*
»	»	Na- или Ca-соль фталевой кислоты  или 	—	80—170 °С, 13—22 *мм рт. ст.*	Хороший	*306*

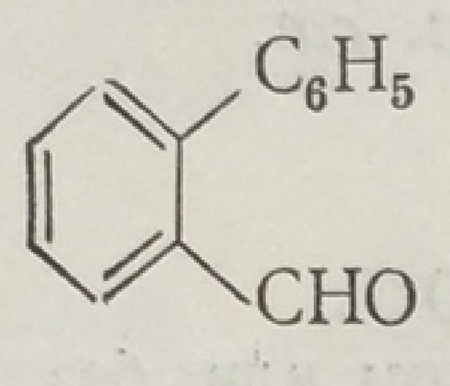
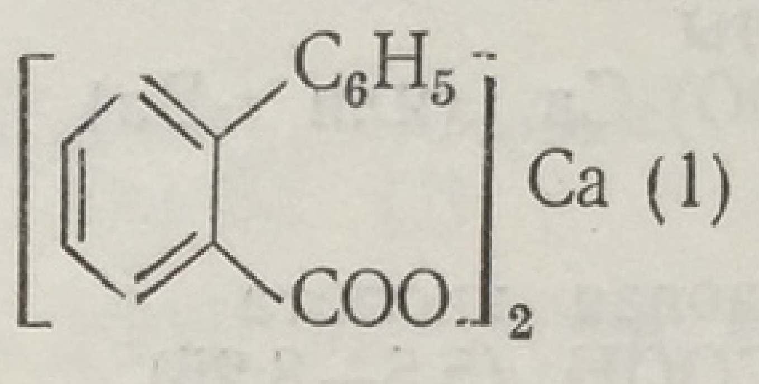
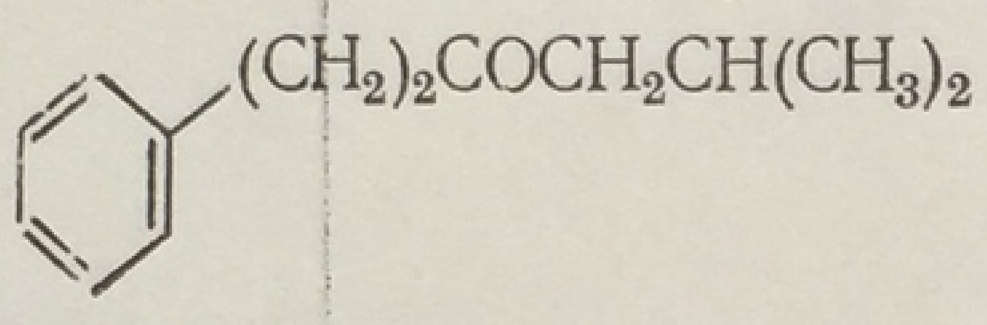
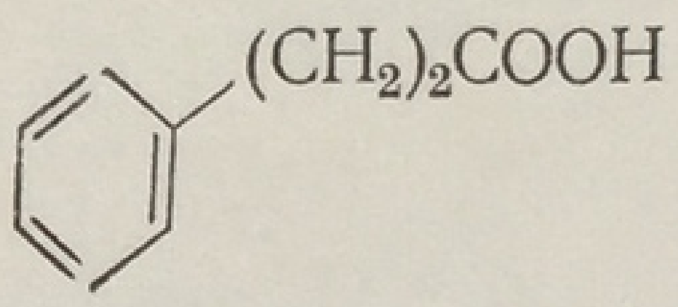
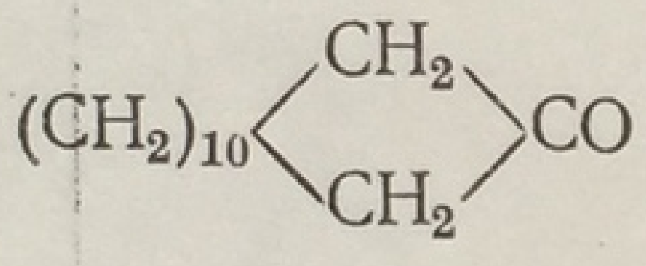
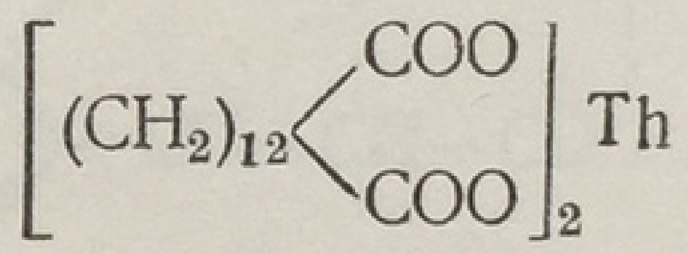
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{12}H_{24}O$	Лауриновый альдегид $CH_3(CH_2)_{10}CHO$	Ca- или Ba-соль лауриновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2Ca$ или Ba (1)
$C_{12}H_{22}O_2$	Додекандион-3,10 $C_2H_5CO(CH_2)_6COC_2H_5$	Диэтиловый эфир пробковой кислоты  $(CH_2)_6(COOC_2H_5)_2$ (1)
C_{13}		
$C_{13}H_8O$	Перинафтенкетон 	Ca-соль перинафтеновой кислоты 
»	Флуоренон 	Ca-соль *o,o'*-дифенилдикарбоновой кислоты 
$C_{13}H_{10}O$	Бензофенон $C_6H_5COC_6H_5$	Бензойная кислота C_6H_5COOH
»	То же	Na- или Li-соль бензойной кислоты C_6H_5COONa (или Li)
»	»	Na- или Ca-соль фталевой кислоты  или 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Ca- или Ba-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (или -Ba) (5)	Разбавитель $CaCO_3$ 15—25 *мм рт. ст.*	35—40	*379*
Пропионовая кислота C_2H_5COOH (5,5—8,25)	ThO_2, ZrO_2, 400 °C, 4—9 *ч* с током или без тока N_2	10	*130*
—	—	—	*354*
—	$Ca(OH)_2$	—	*355*
—	Li_2CO_3, $CaCO_3$, CaC_2, 550—700 °C	—	*32*, *110*
—	2 *мм рт. ст.*, в расплаве соли	15—28	*147*
—	80—170 °C, 13—22 *мм рт. ст.*	Хороший	*306*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_{13}H_{10}O$	*о*-Фенилбензальдегид 	Ca-соль *о*-фенилбензойной кислоты  (1) Ca-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (1)	—	—	*380*
$C_{13}H_{18}O$	*н*-Гексилфенилкетон C_6H_5CO-*н*-C_6H_{13}	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1,1) Энантовая кислота *н*-$C_6H_{13}COOH$ (1)	MnO, 400—450 °C	77	*62*
»	Гидроциннамилизобутилкетон 	Фенилпропионовая кислота  (1) Изовалериановая кислота $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ (3)	ThO_2, ZrO_2, 440—460 °C	80	*11*, *105*, *123*
$C_{13}H_{24}O$	Циклотридеканон 	Th-соль додекан-1,12-дикарбоновой кислоты  —	350—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	—	*206*, *207*, *230*
»	Дециленэтилкетон $CH_2{=}CH(CH_2)_8COC_2H_5$	Ундециленовая кислота $CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH$ (1) Пропионовая кислота C_2H_5COOH (1)	Fe, Cu, Co, Ni, окислы Al, Th, Mn, Ca, Ba, Sr, Ti, 400 °C, 50 *мм рт. ст.*	—	*109*
$C_{13}H_{26}O$	Ди-*н*-гексилкетон $[CH_3(CH_2)_5]_2CO$	Энантовая кислота $CH_3(CH_2)_5COOH$ —	MnO, 400—450 °C	78	*62*
»	То же	Pb-соль энантовой кислоты $[CH_3(CH_2)_5COO]_2Pb$ —	285 °C, в расплаве соли	92	*170*
»	»	Mn-соль энантовой кислоты $[CH_3(CH_2)_5COO]_2Mn$ —	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	50	*177*
»	»	Ca-соль энантовой кислоты $[CH_3(CH_2)_5COO]_2Ca$ —	—	—	*305*
»	Метилундецилкетон $CH_3(CH_2)_{10}COCH_3$	Лауриновая кислота $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ (1) Уксусная кислота CH_3COOH (2,5—4)	MgO, 320—340 °C, 1—150 *мм рт. ст.*, или атмосферное давление	60—86	*99*, *101*
»	То же	Ba-соль лауриновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2Ba$ (1) Ba-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	64	*159*
C_{14}					
$C_{14}H_{12}O$	Фенилбензилкетон $C_6H_5COCH_2C_6H_5$	Бензойная кислота C_6H_5COOH Фенилуксусная кислота $C_6H_5CH_2COOH$	Fe_2O_3, MnO, 400—480 °C	80	*62*, *118*

Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{13}H_{10}O$	*о*-Фенилбензальдегид 	Са-соль *о*-фенилбензойной кислоты 
$C_{13}H_{18}O$	*н*-Гексилфенилкетон C_6H_5CO-*н*-C_6H_{13}	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1,1)
»	Гидроциннамилизобутилкетон 	Фенилпропионовая кислота  (1)
$C_{13}H_{24}O$	Циклотридеканон 	Th-соль додекан-1,12-дикарбоновой кислоты 
»	Дециленэтилкетон $CH_2{=}CH(CH_2)_8COC_2H_5$	Ундециленовая кислота $CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH$ (1)
$C_{13}H_{26}O$	Ди-*н*-гексилкетон $[CH_3(CH_2)_5]_2CO$	Энантовая кислота $CH_3(CH_2)_5COOH$
»	То же	Pb-соль энантовой кислоты $[CH_3(CH_2)_5COO]_2Pb$
»	»	Mn-соль энантовой кислоты $[CH_3(CH_2)_5COO]_2Mn$
»	»	Са-соль энантовой кислоты $[CH_3(CH_2)_5COO]_2Ca$
»	Метилундецилкетон $CH_3(CH_2)_{10}COCH_3$	Лауриновая кислота $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ (1)
»	То же	Ва-соль лауриновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2Ba$ (1)
C_{14}		
$C_{14}H_{12}O$	Фенилбензилкетон $C_6H_5COCH_2C_6H_5$	Бензойная кислота C_6H_5COOH

и структурна
соотношения)

Са-соль му
$(HCOO)_2$

Энантовая
н-$C_6H_{13}CO$

Изовалериан
$(CH_3)_2CH$

Пропионовая
C_2H_5COOH

Уксусная кис
CH_3COOH

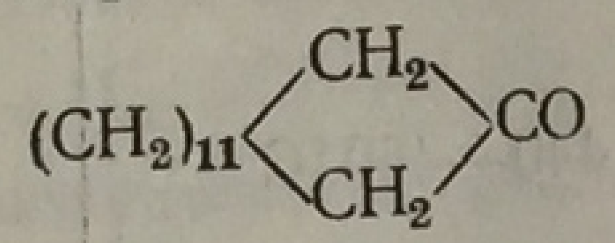
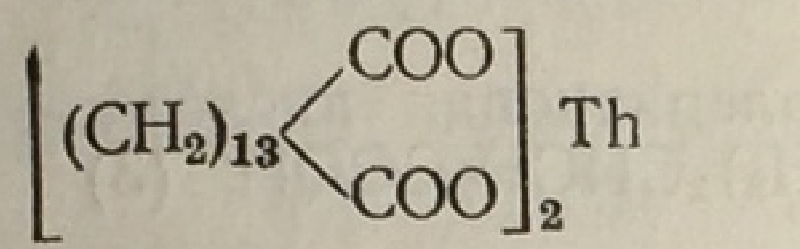
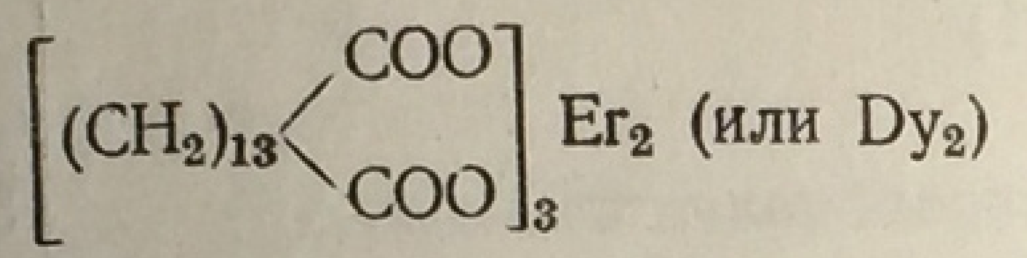
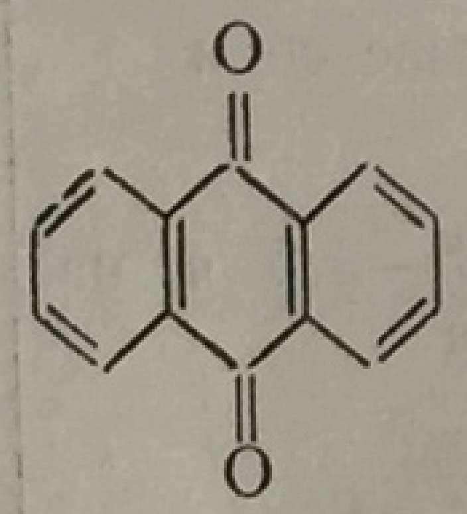
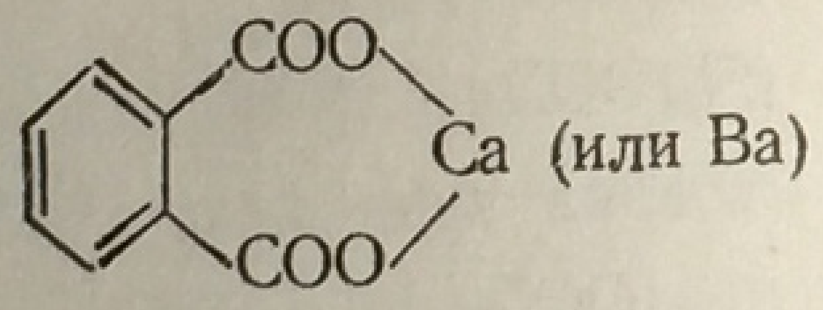
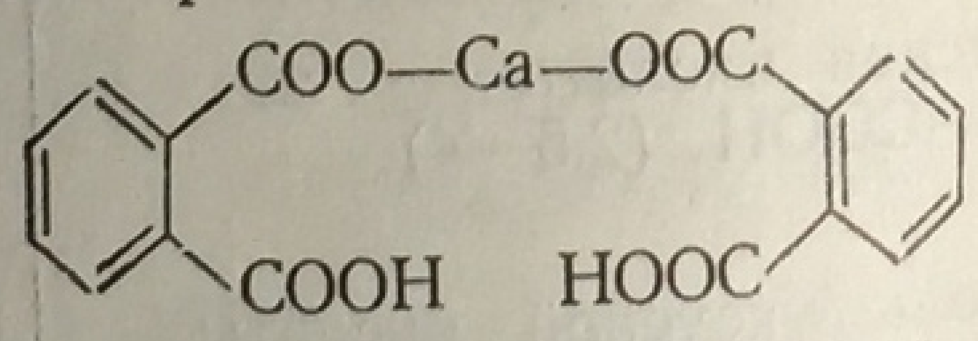
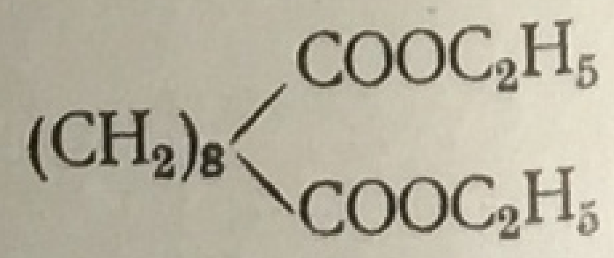
Ва-соль уксу
$(CH_3COO)_2$

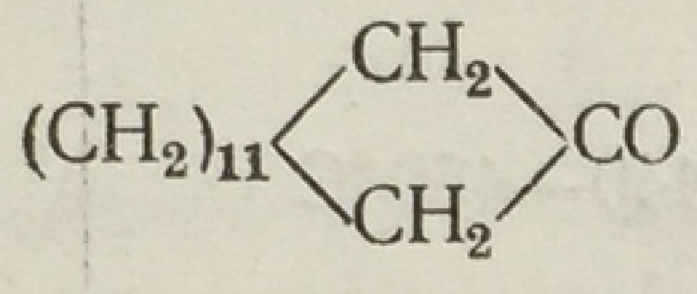
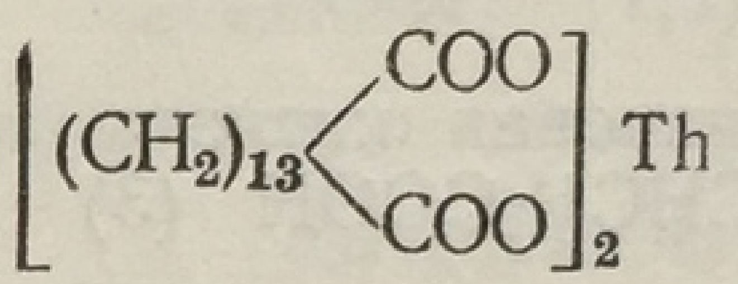
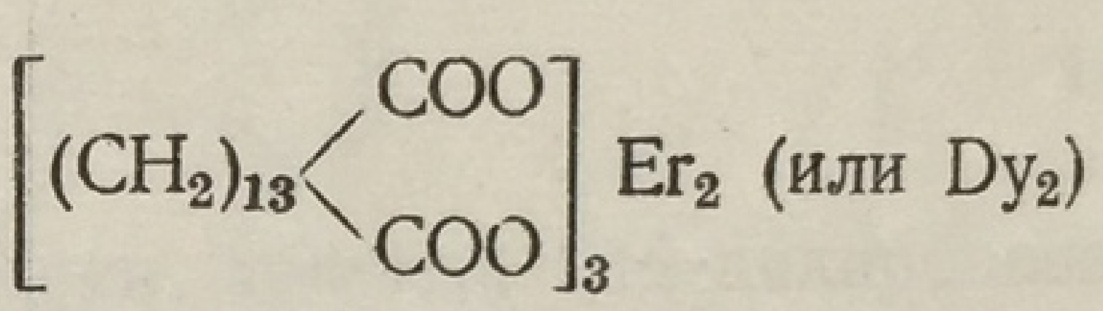
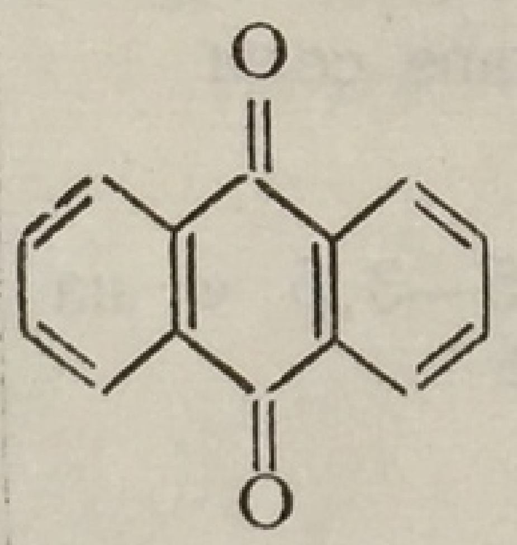
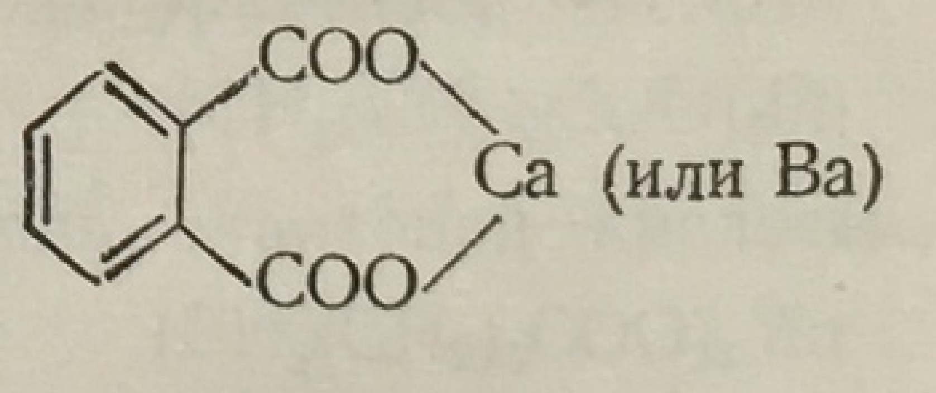
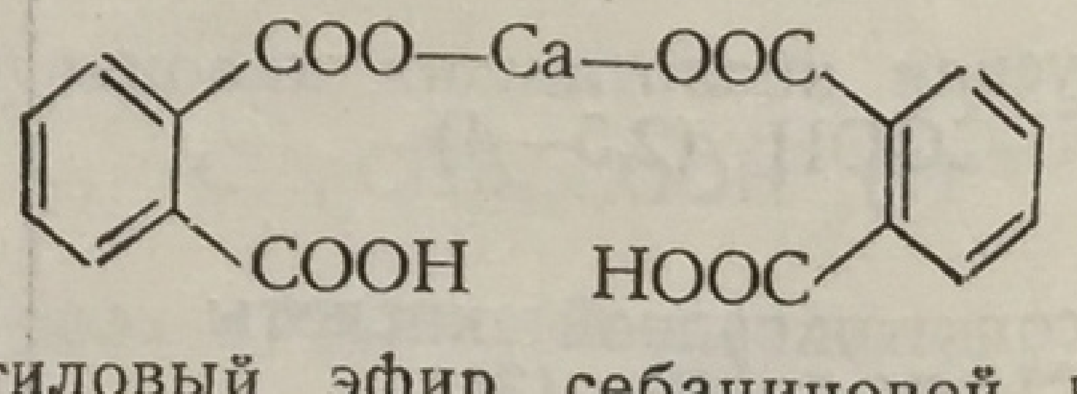
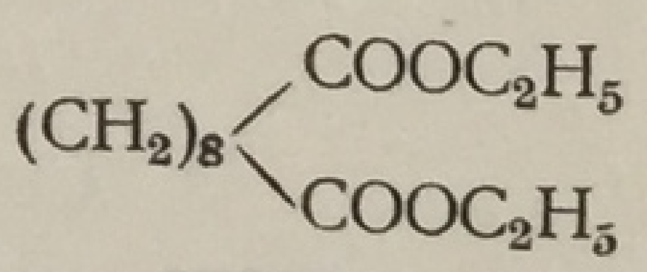
Фенилуксусная
$C_6H_5CH_2CO$

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (1)	—	—	*380*
Энантовая кислота *н*-$C_6H_{13}COOH$ (1)	MnO, 400—450 °C	77	*62*
Изовалериановая кислота $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ (3)	ThO_2, ZrO_2, 440—460 °C	80	*11*, *105*, *123*
—	350—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	—	*206*, *207*, *230*
Пропионовая кислота C_2H_5COOH (1)	Fe, Cu, Co, Ni, окислы Al, Th, Mn, Ca, Ba, Sr, Ti, 400 °C, 50 *мм рт. ст.*	—	*109*
—	MnO, 400—450 °C	78	*62*
—	285 °C, в расплаве соли	92	*170*
—	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	50	*177*
—	—	—	*305*
Уксусная кислота CH_3COOH (2,5—4)	MgO, 320—340 °C, 1—150 *мм рт. ст.*, или атмосферное давление	60—86	*99*, *101*
Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	64	*159*
Фенилуксусная кислота $C_6H_5CH_2COOH$	Fe_2O_3, MnO, 400—480 °C	80	*62*, *118*

Продолжение

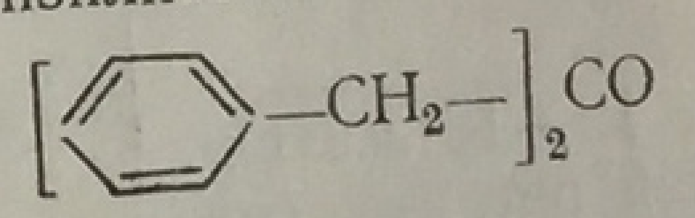
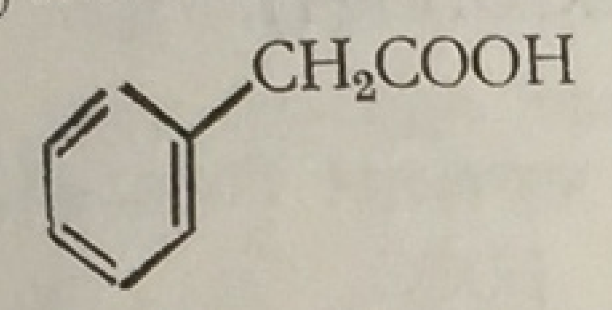
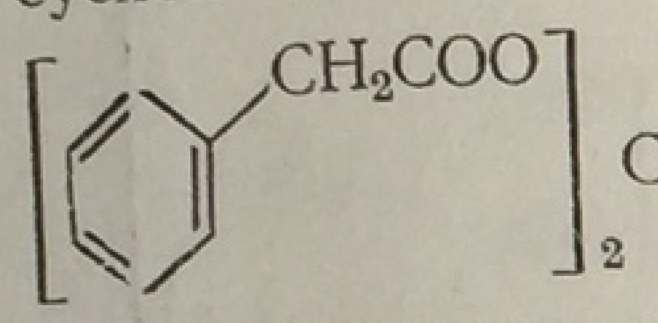
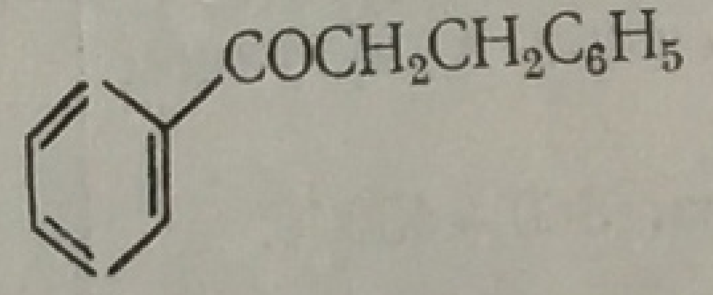
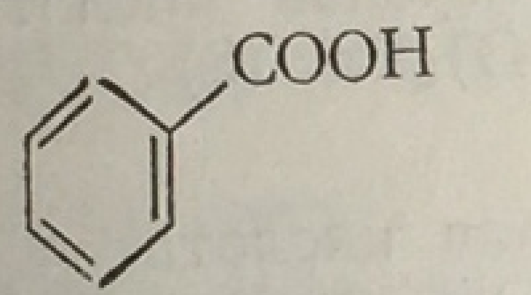
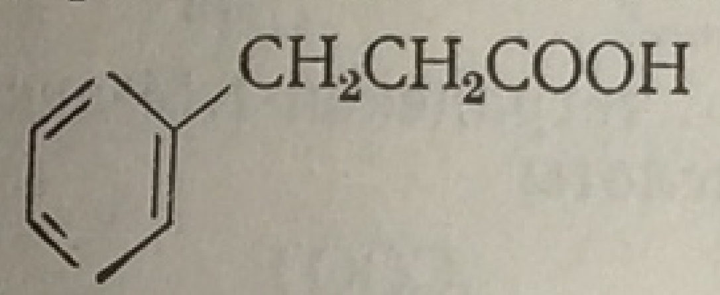
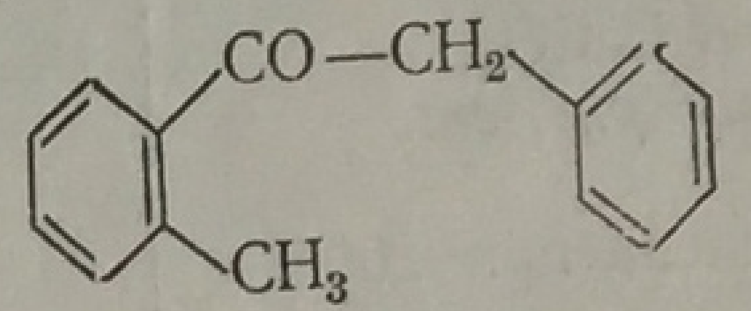
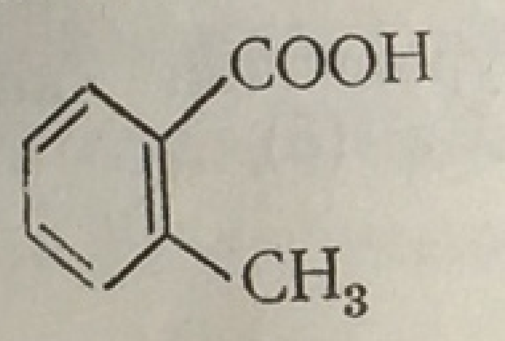
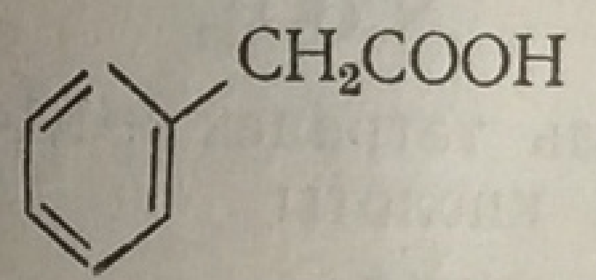
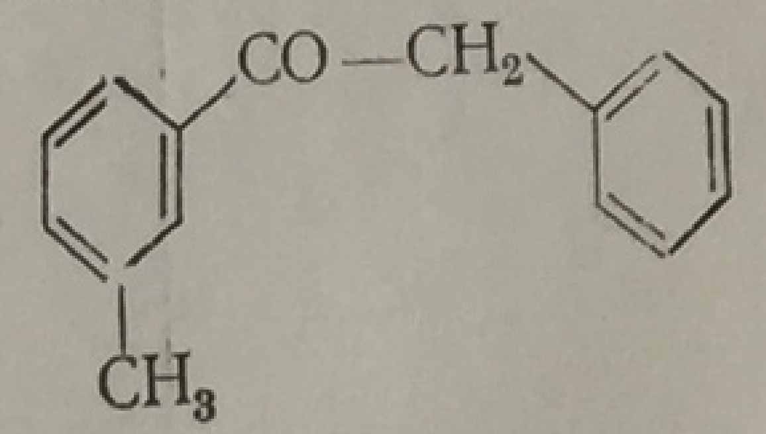
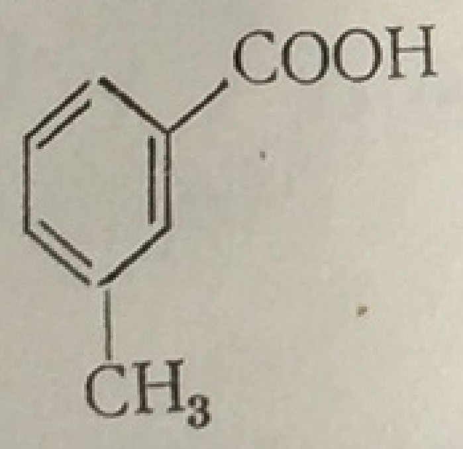
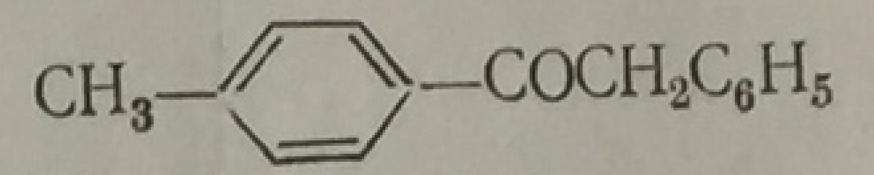
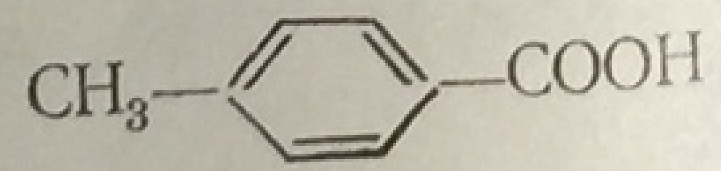
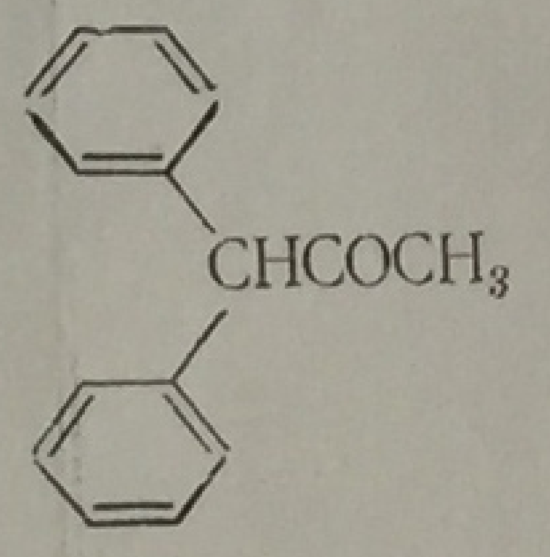
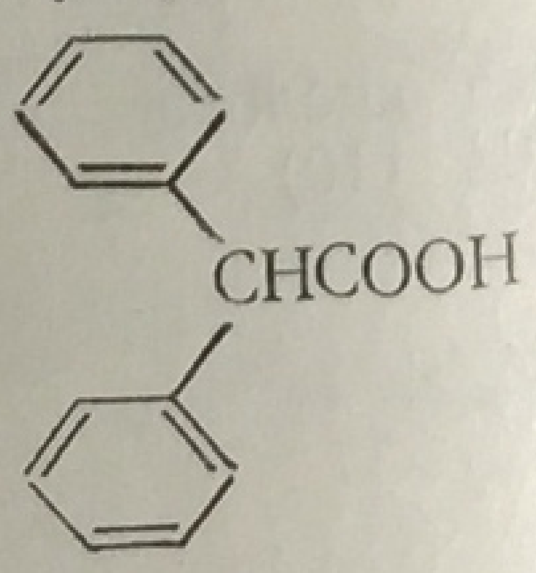
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные	и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула					
$C_{14}H_{12}O$	Дифенилацетальдегид $(C_6H_5)_2CHCHO$	α,α-Дифенилуксусная кислота $(C_6H_5)_2CHCOOH$	Муравьиная кислота $HCOOH$	ThO_2, 450 °C, кислота в растворе ацетона	—	*124*
$C_{14}H_{20}O$	Фенилгептилкетон C_6H_5CO-*н*-C_7H_{15}	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1,2)	Каприловая кислота *н*-$C_7H_{15}COOH$ (1)	MnO, 400—450 °C	78	*62*
$C_{14}H_{26}O$	Циклотетрадеканон 	Th-, Er- или Dy-соли тридекан-1,13-дикарбоновой кислоты  	—	350—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	—	*206*, *207*, *210*, *230*
$C_{14}H_{28}O$	Метилдодецилкетон $CH_3(CH_2)_{11}COCH_3$	Ba-соль тридекановой кислоты $[CH_3(CH_2)_{11}COO]_2Ba$ (1)	Ba-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	58	*159*
»	Этилундецилкетон $CH_3(CH_2)_{10}COC_2H_5$	Лауриновая кислота $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ (1)	Пропионовая кислота C_2H_5COOH (1,5)	GeO_2/пемза, 360—450 °C	11,8	*42*
»	Миристиновый альдегид $CH_3(CH_2)_{12}CHO$	Ca-соль миристиновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{12}COO]_2Ca$ (1)	Ca-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (5)	Разбавитель $CaCO_3$, 15—25 *мм рт. ст.*	35—40	*379*
$C_{14}H_8O_2$	Антрахинон 	Ca- или Ba-соль бензойной кислоты 	—	Соль высушена при 200 °C	—	*356*, *357*
»	То же	Ca-соль фталевой кислоты 	—	—	—	*358*
$C_{14}H_{26}O_2$	Тетрадекандион-3,12 $C_2H_5CO(CH_2)_8COC_2H_5$	Диэтиловый эфир себациновой кислоты  $(CH_2)_8(COOC_2H_5)_2$ (1)	Пропионовая кислота C_2H_5COOH (10)	ThO_2, 450 °C	40,5	*130*

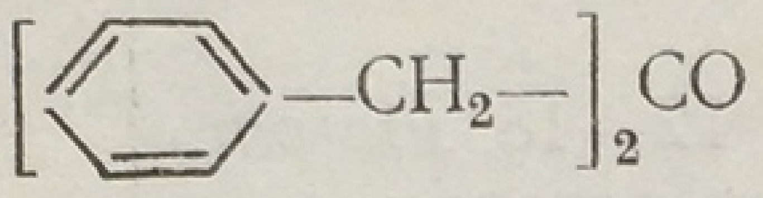
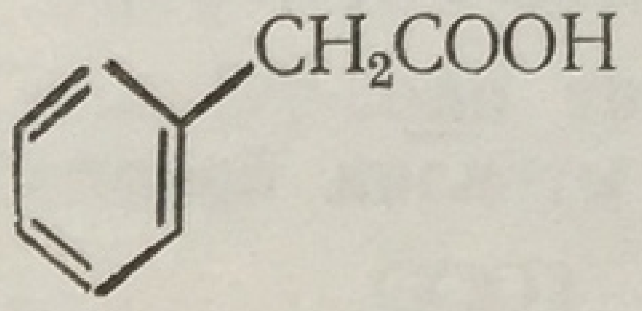
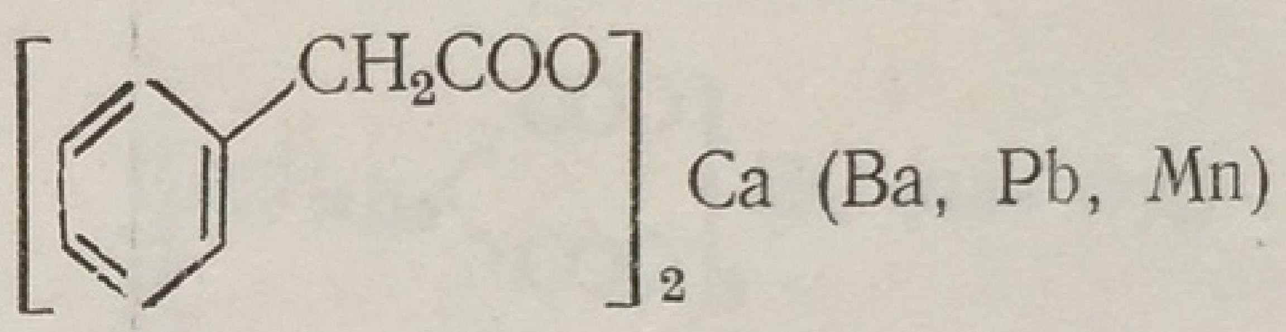
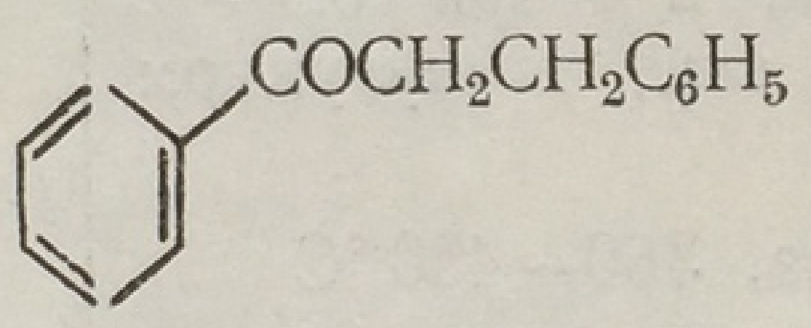
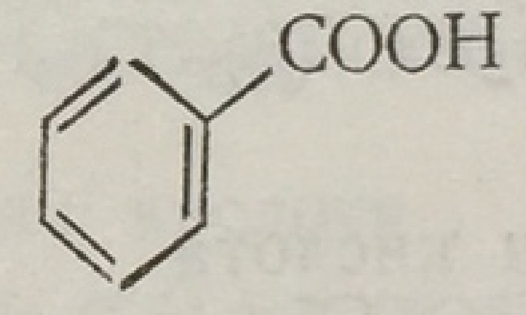
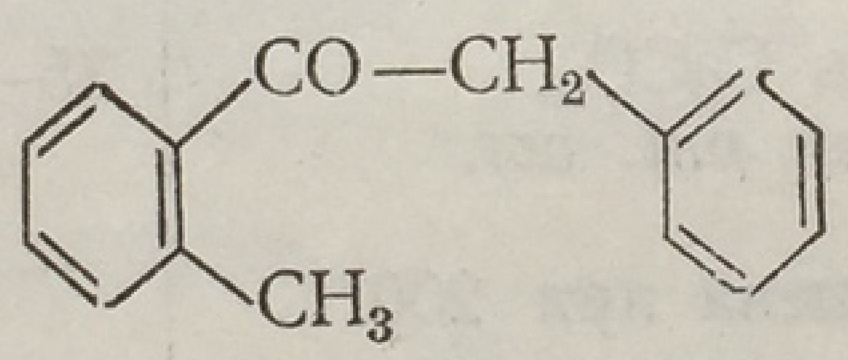
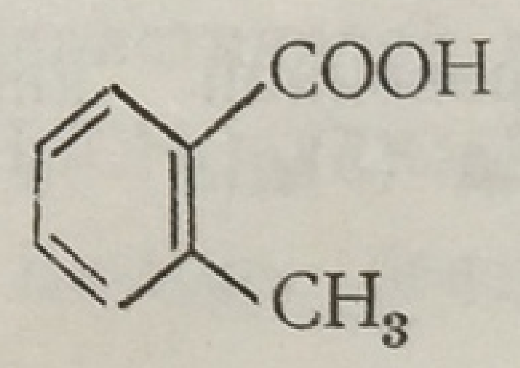
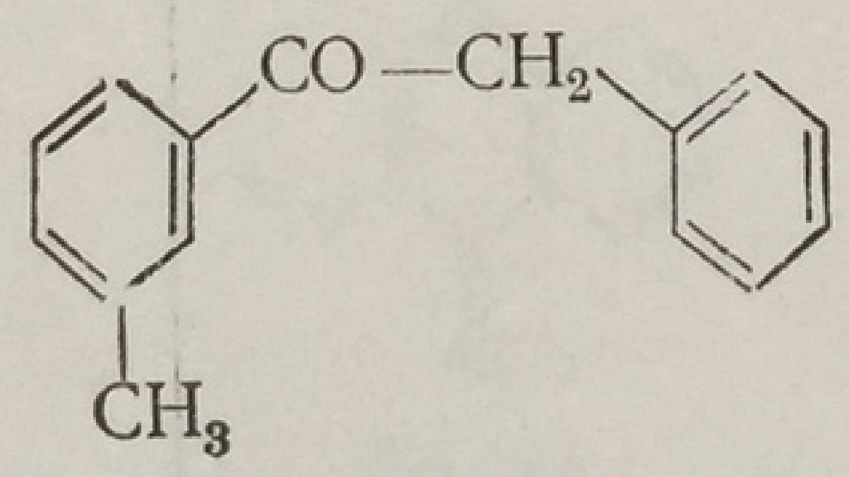
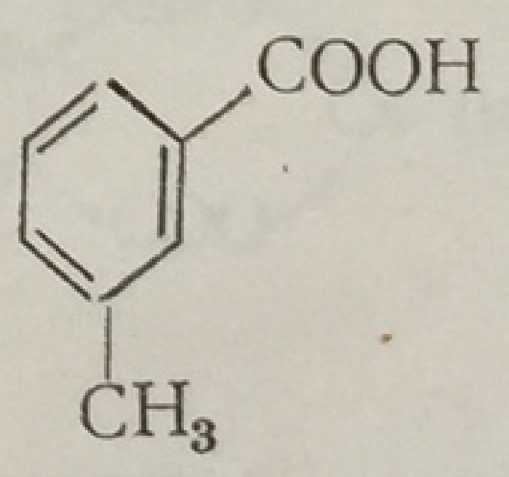
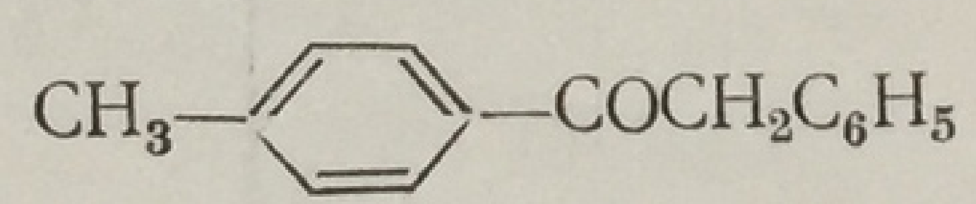
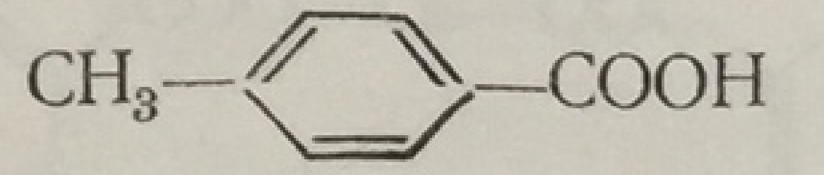
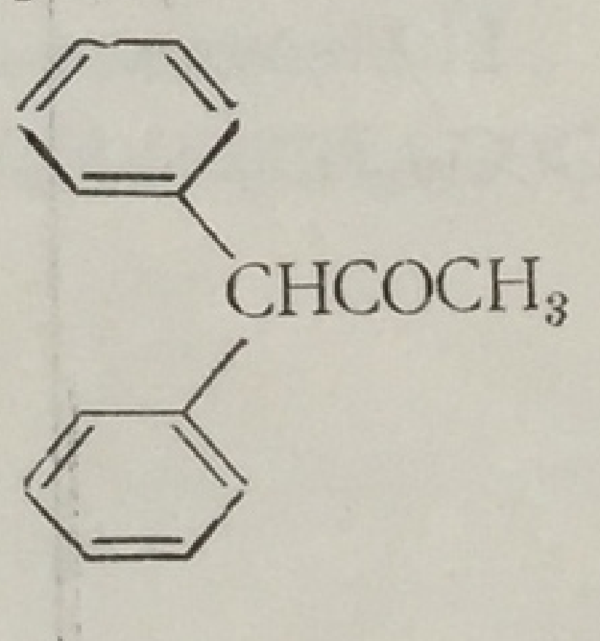
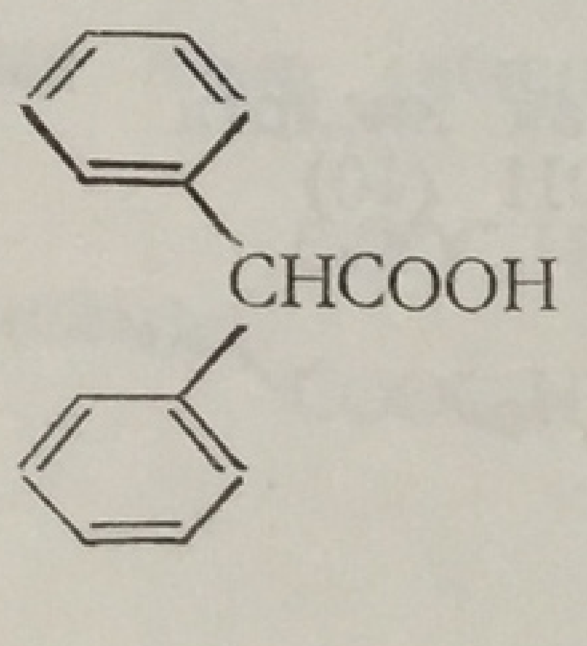
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{14}H_{12}O$	Дифенилацетальдегид $(C_6H_5)_2CHCHO$	α,α-Дифенилуксусная кислота $(C_6H_5)_2CHCOOH$
$C_{14}H_{20}O$	Фенилгептилкетон $C_6H_5CO\text{-}н\text{-}C_7H_{15}$	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1,2)
$C_{14}H_{26}O$	Циклотетрадеканон  $(CH_2)_{11}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}CO$	Th-, Er- или Dy-соли тридекан-1,13-дикарбоновой кислоты  $\left[(CH_2)_{13}\genfrac{}{}{0pt}{}{COO}{COO}\right]_2Th$  $\left[(CH_2)_{13}\genfrac{}{}{0pt}{}{COO}{COO}\right]_3Er_2$ (или Dy_2)
$C_{14}H_{28}O$	Метилдодецилкетон $CH_3(CH_2)_{11}COCH_3$	Ba-соль тридекановой кислоты $[CH_3(CH_2)_{11}COO]_2Ba$ (1)
»	Этилундецилкетон $CH_3(CH_2)_{10}COC_2H_5$	Лауриновая кислота $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ (1)
»	Миристиновый альдегид $CH_3(CH_2)_{12}CHO$	Ca-соль миристиновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{12}COO]_2Ca$ (1)
$C_{14}H_8O_2$	Антрахинон 	Ca- или Ba-соль бензойной кислоты 
»	То же	Ca-соль фталевой кислоты 
$C_{14}H_{26}O_2$	Тетрадекандион-3,12 $C_2H_5CO(CH_2)_8COC_2H_5$	Диэтиловый эфир себациновой кислоты  (1) $(CH_2)_8\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5}{COOC_2H_5}$ (1)

Продолжение

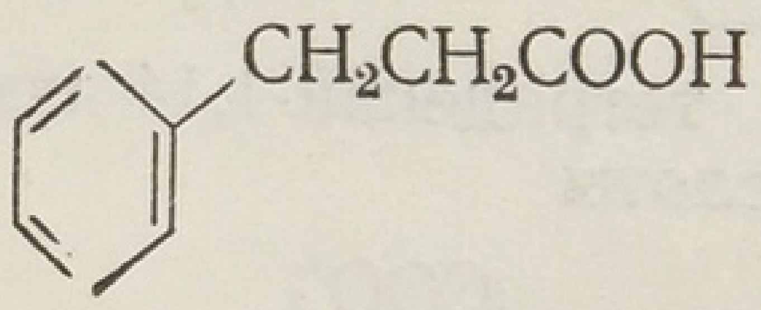
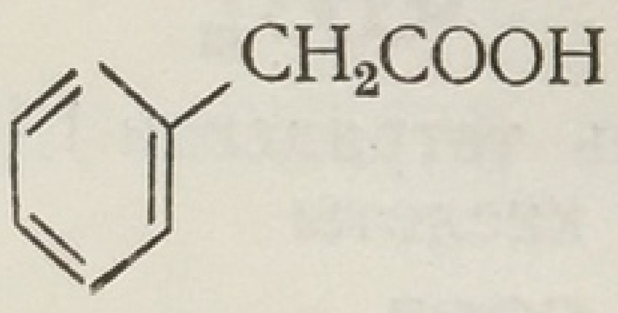
и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Муравьиная кислота $HCOOH$	ThO_2, 450 °C, кислота в растворе ацетона	—	*124*
Каприловая кислота *н*-$C_7H_{15}COOH$ (1)	MnO, 400—450 °C	78	*62*
—	350—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	—	*206, 207, 210, 230*
Ba-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	58	*159*
Пропионовая кислота C_2H_5COOH (1,5)	GeO_2/пемза, 360—450 °C	11,8	*42*
Ca-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (5)	Разбавитель $CaCO_3$, 15—25 *мм рт. ст.*	35—40	*379*
—	Соль высушена при 200 °C	—	*356, 357*
—	—	—	*358*
Пропионовая кислота C_2H_5COOH (10)	ThO_2, 450 °C	40,5	*130*

Продолжение

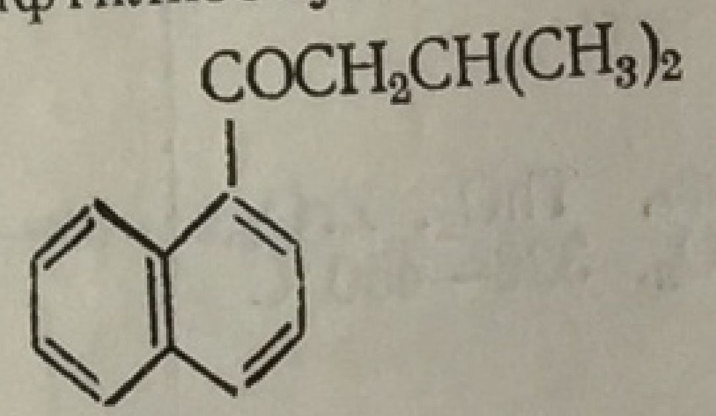
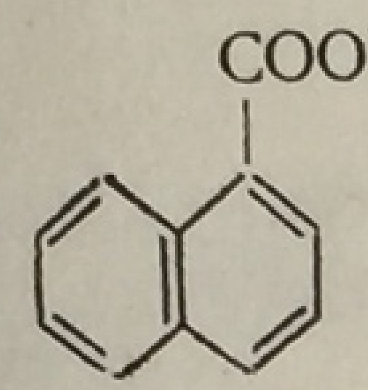
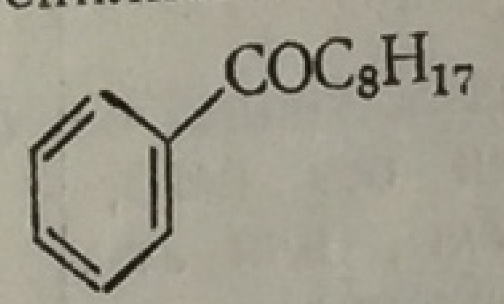
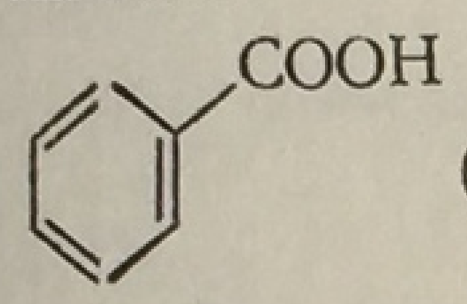
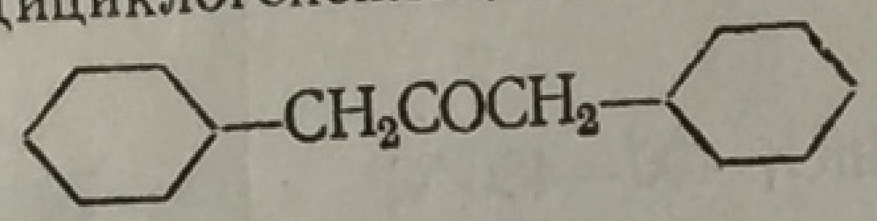
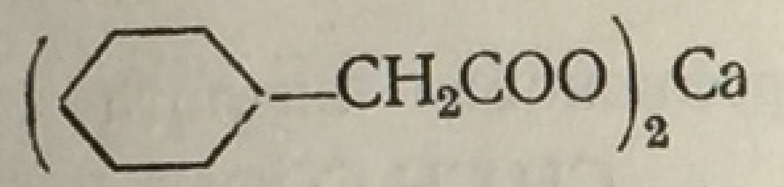
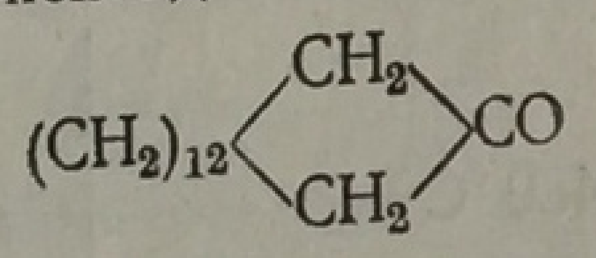
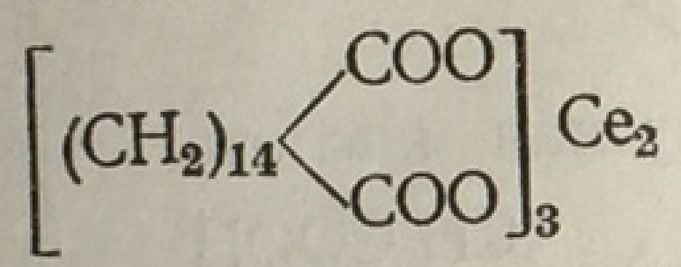
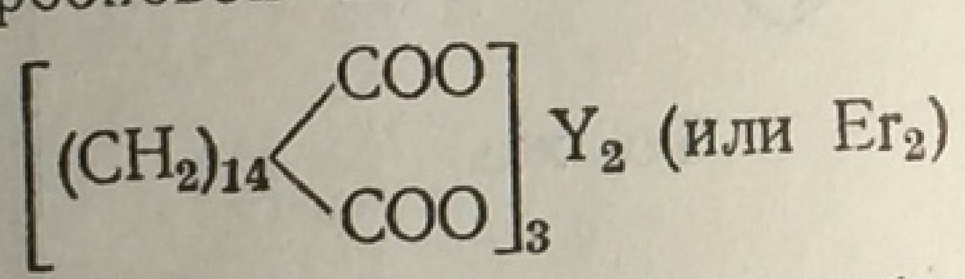
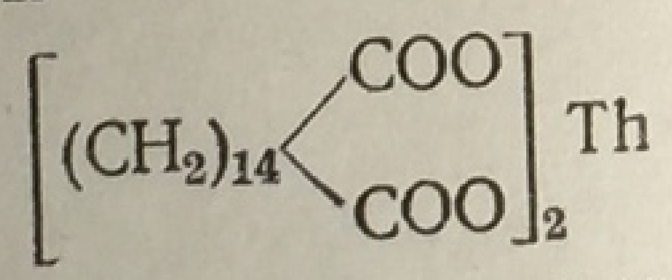
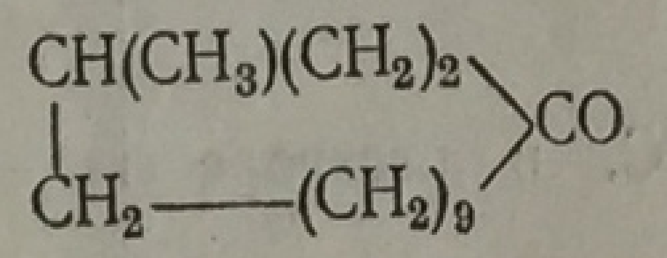
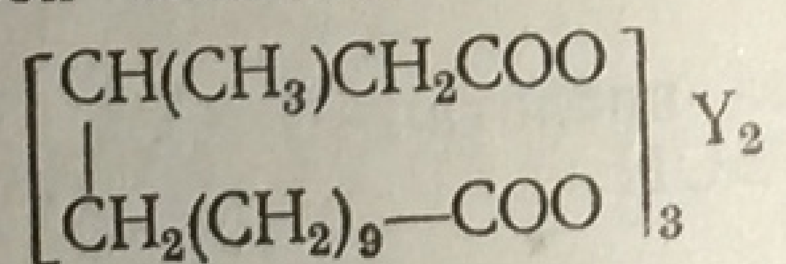
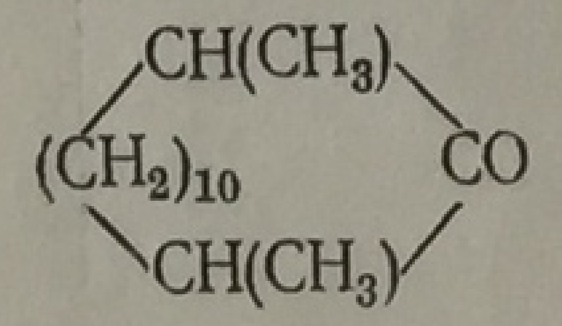
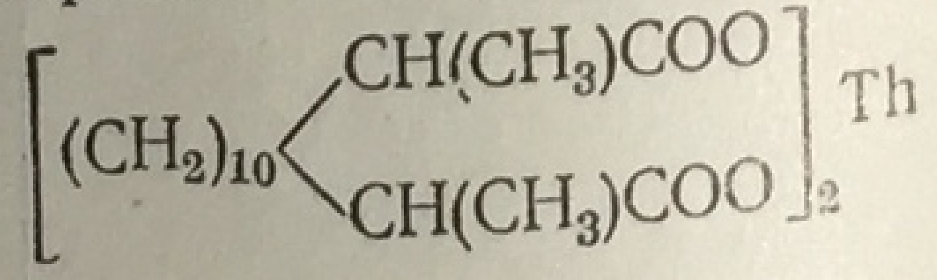
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
C_{15}					
$C_{15}H_{14}O$	Дибензилкетон 	Фенилуксусная кислота  —	ThO_2-аэрогель, ThO_2, ZrO_2, MnO, Al_2O_3, 326—450 °C	43—99	*11, 37, 59, 62, 113, 122*
»	То же	Ca-, Ba-, Pb- или Mn-соль фенилуксусной кислоты  Ca (Ba, Pb, Mn) —	300—450 °C, разложение в токе CO_2 или без него, 200 *мм рт. ст.*, или атмосферное давление	50—83	*170, 177, 187, 307—310*
»	Бензилацетофенон 	Бензойная кислота (1,2)  Фенилпропионовая кислота 	Fe_2O_3, MnO, 400—480 °C	70	*62, 118*
»	*о*-Толилбензилкетон 	*о*-Толуиловая кислота  Фенилуксусная кислота 	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*117, 118*
»	*м*-Толилбензилкетон 	*м*-Толуиловая кислота  То же	То же	—	*117, 118*
»	*п*-Толилбензилкетон 	*п*-Толуиловая кислота  »	»	—	*117, 118*
»	Бензгидрилметилкетон 	α,α-Дифенилуксусная кислота  Уксусная кислота CH_3COOH	ThO_2, 450 °C, в растворе ацетона	—	*124*

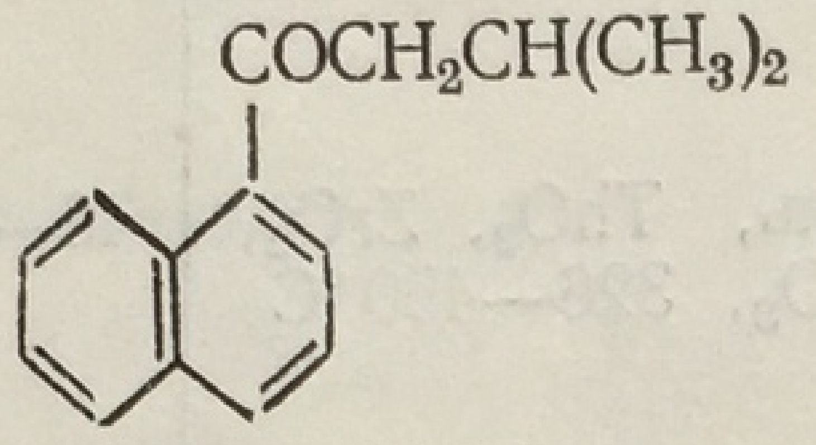
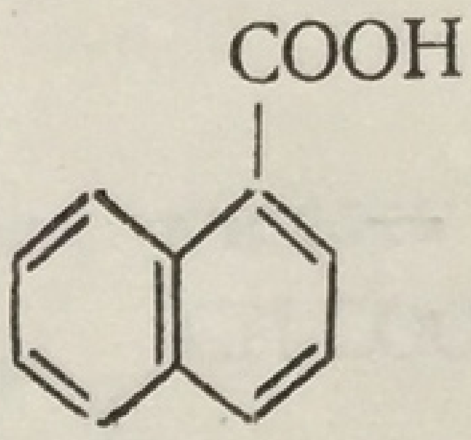
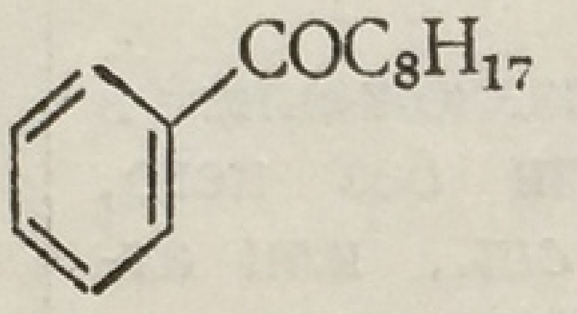
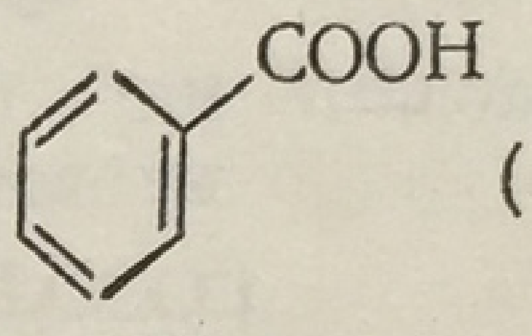
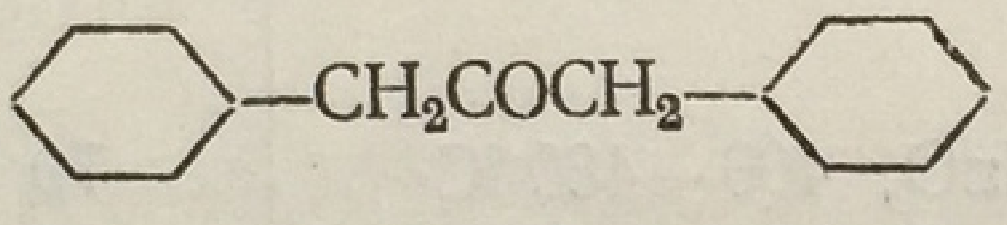
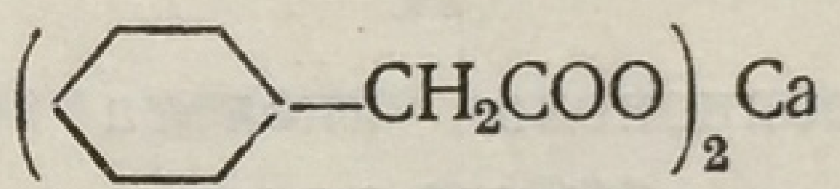
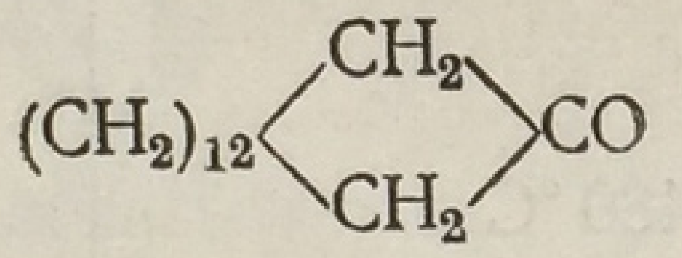
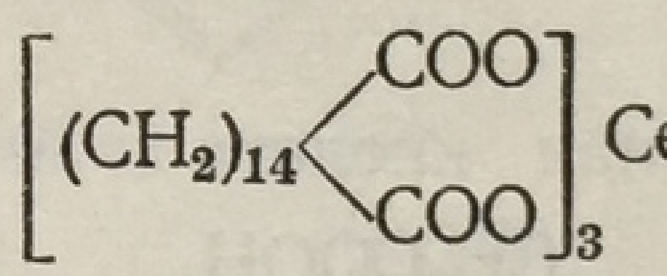
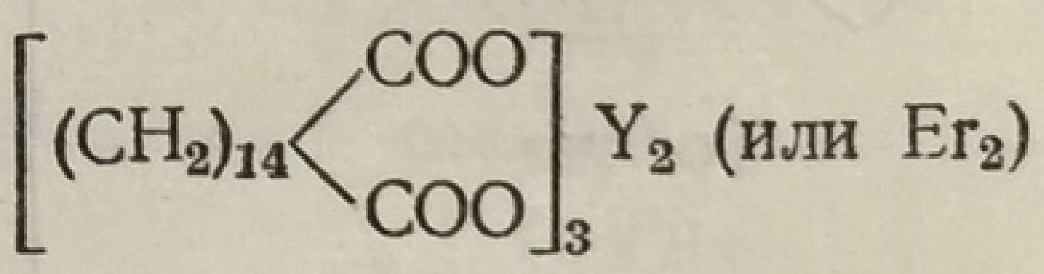
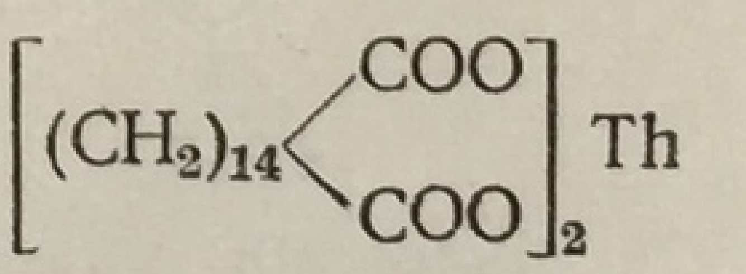
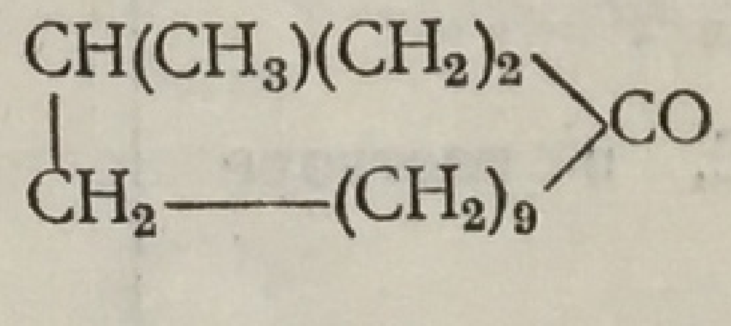
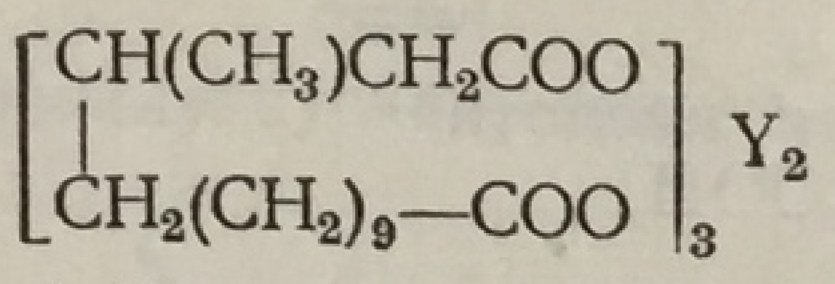
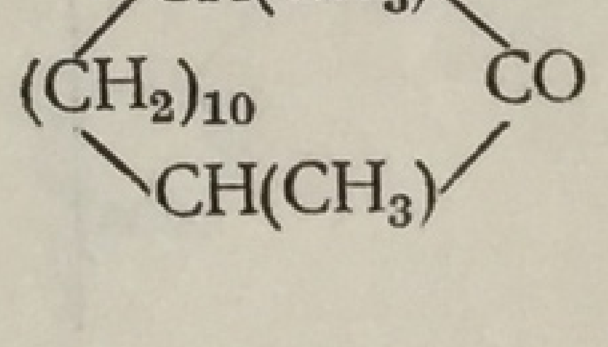
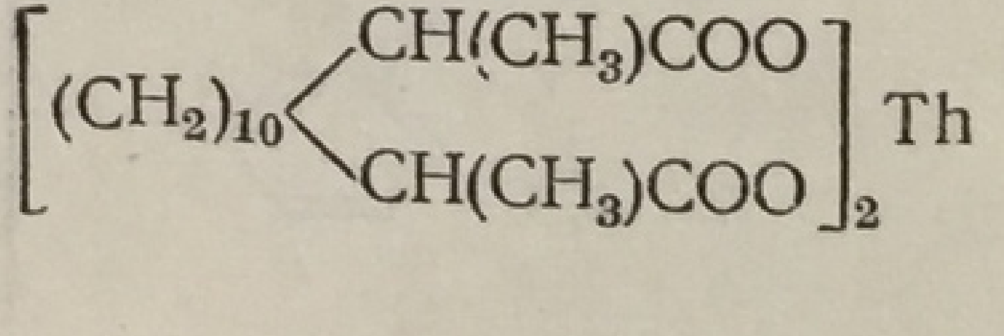
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
C_{15}		
$C_{15}H_{14}O$	Дибензилкетон 	Фенилуксусная кислота 
»	То же	Са-, Ва-, Pb- или Mn-соль фенилуксусной кислоты 
»	Бензилацетофенон 	Бензойная кислота (1,2) 
»	*о*-Толилбензилкетон 	*о*-Толуиловая кислота 
»	*м*-Толилбензилкетон 	*м*-Толуиловая кислота 
»	*п*-Толилбензилкетон 	*п*-Толуиловая кислота 
»	Бензгидрилметилкетон 	α,α-Дифенилуксусная кислота 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	ThO_2-аэрогель, ThO_2, ZrO_2, MnO, Al_2O_3, 326—450 °C	43—99	*11, 37, 59, 62, 113, 122*
—	300—450 °C, разложение в токе CO_2 или без него, 200 *мм рт. ст.*, или атмосферное давление	50—83	*170, 177, 187, 307—310*
Фенилпропионовая кислота 	Fe_2O_3, MnO, 400—480 °C	70	*62, 118*
Фенилуксусная кислота 	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*117, 118*
То же	То же	—	*117, 118*
»	»	—	*117, 118*
Уксусная кислота CH_3COOH	ThO_2, 450 °C, в растворе ацетона	—	*124*

Продолжение

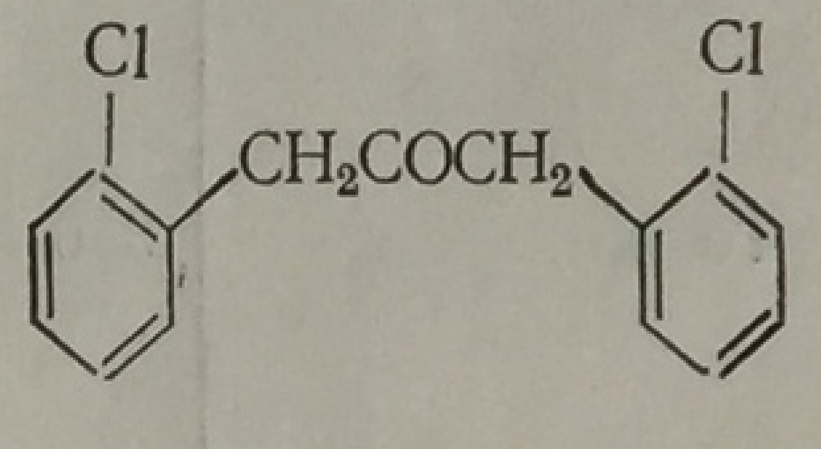
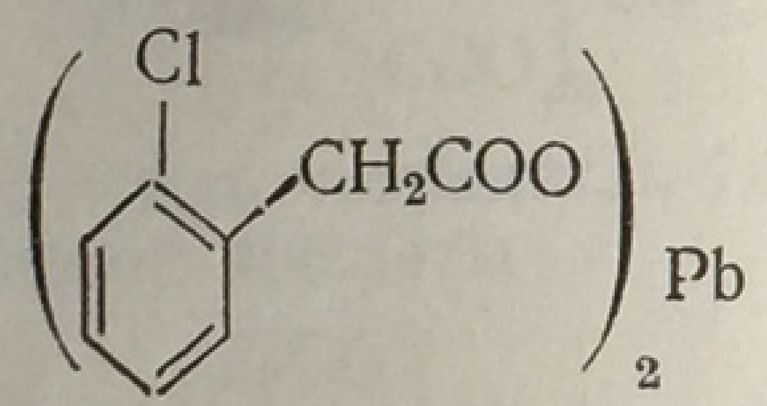
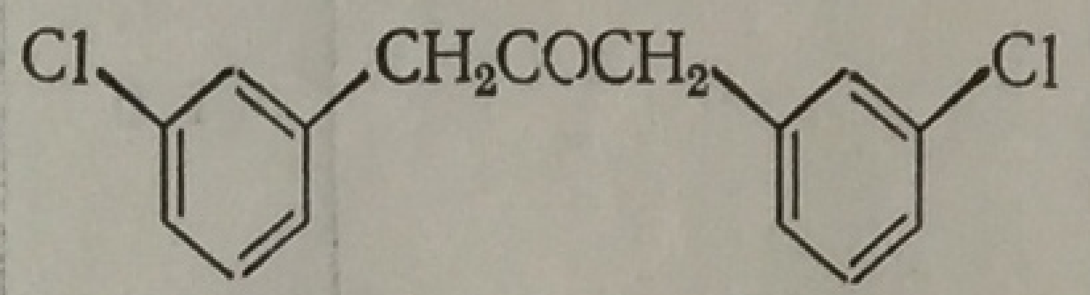
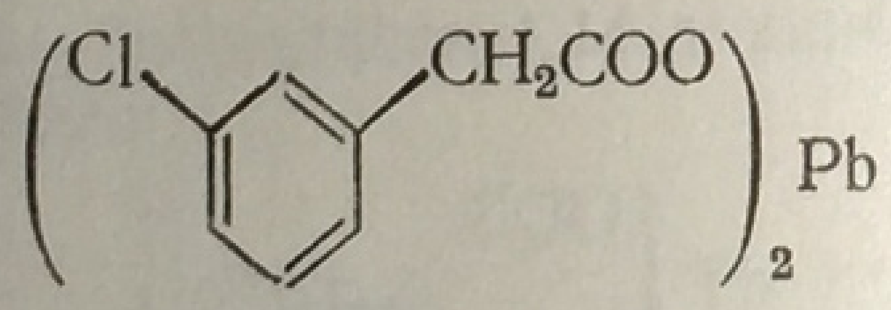
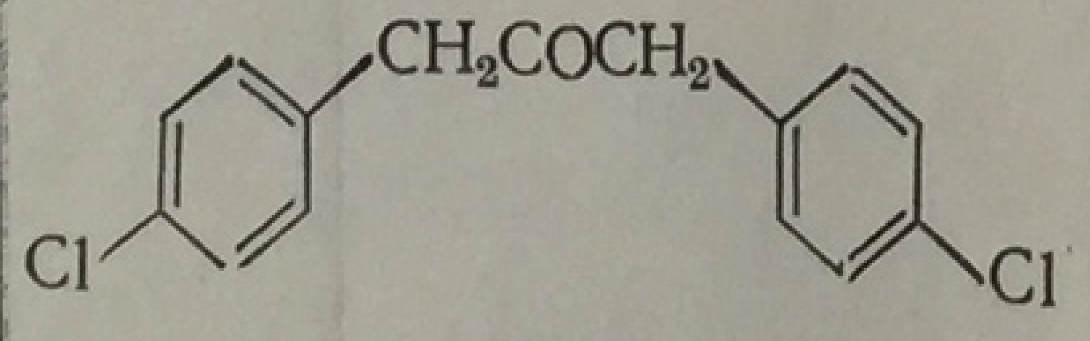
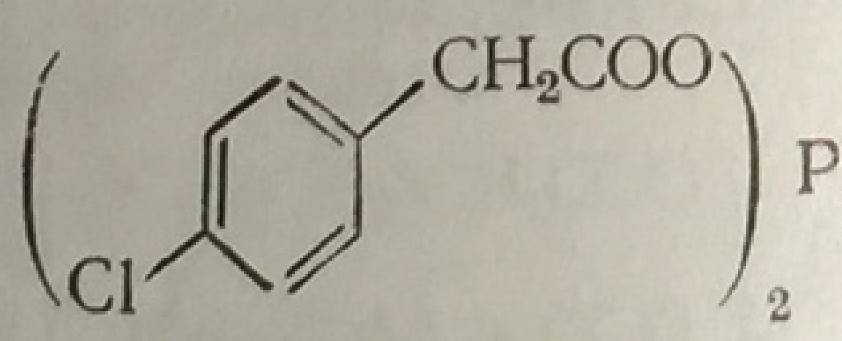
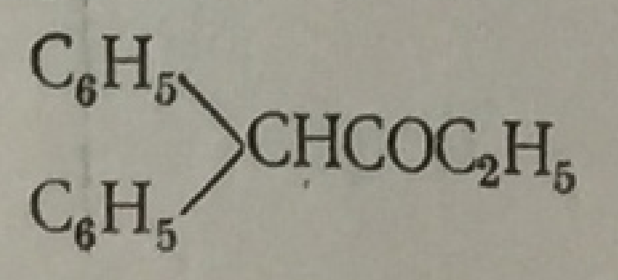
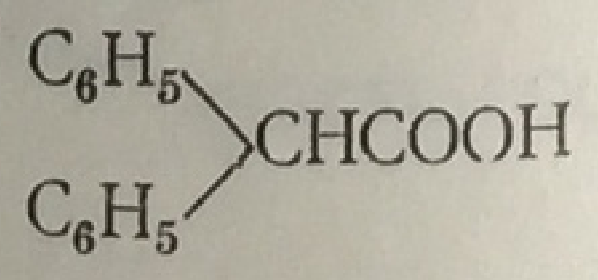
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_{15}H_{16}O$	α-Нафтилизобутилкетон 	α-Нафтойная кислота  (1) Изовалериановая кислота $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ (3)	ThO_2, 430—455 °C	~90	*11*
$C_{15}H_{22}O$	Октилфенилкетон 	Бензойная кислота  (1,3) Пеларгоновая кислота $C_8H_{17}COOH$ (1)	MnO, 400—450 °C	88	*62*
$C_{15}H_{26}O$	Дициклогексилацетон 	Ca-соль циклогексилуксусной кислоты  —	120—130 °C, вакуум	—	*311*
$C_{15}H_{28}O$	Циклопентадеканон 	Ce^{III}-соль тетрадекан-1,14-дикарбоновой кислоты  —	500 °C, 12 *мм рт. ст.*, в медной реторте, соль высушена при 150 °C	5,5	*210*, *233*
»	То же	Y- или Er-соль тетрадекан-1,14-дикарбоновой кислоты  —	То же	3,6—4,0	*210*
»	»	Th-соль тетрадекан-1,14-дикарбоновой кислоты  —	»	1,6	*219*, *227*, *233*
»	1-Метилциклотетрадеканон-4 	Y-соль 3-метилтридекан-1,13-дикарбоновой кислоты  —	—	—	*211*
»	Цикло-1,12-диметилдеканон 	Th-соль 1,12-диметилдодекан-1,12-дикарбоновой кислоты  —	—	—	*206*

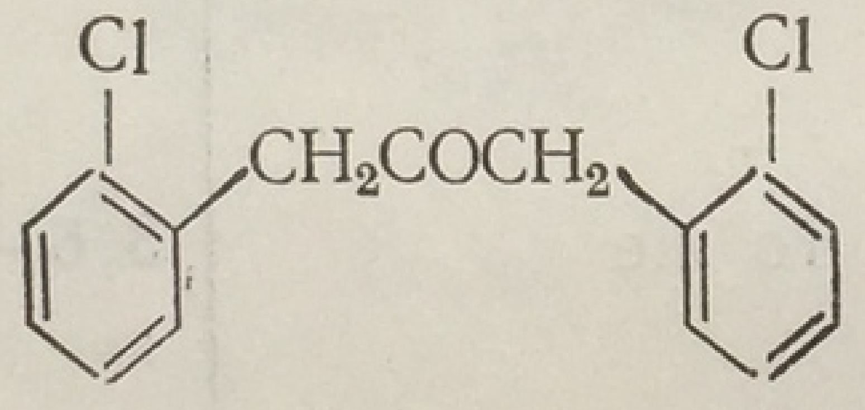
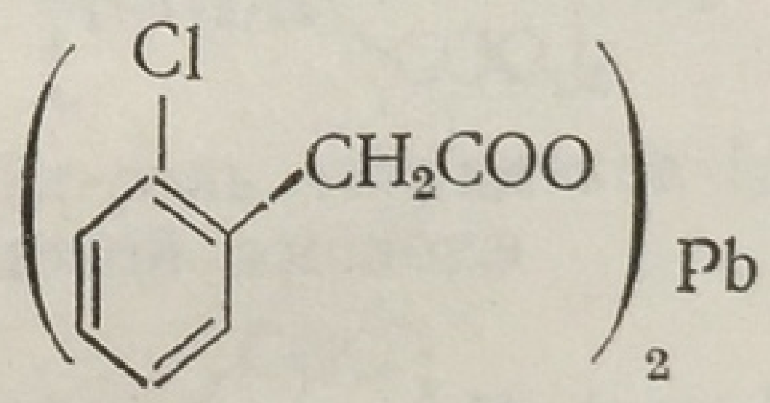
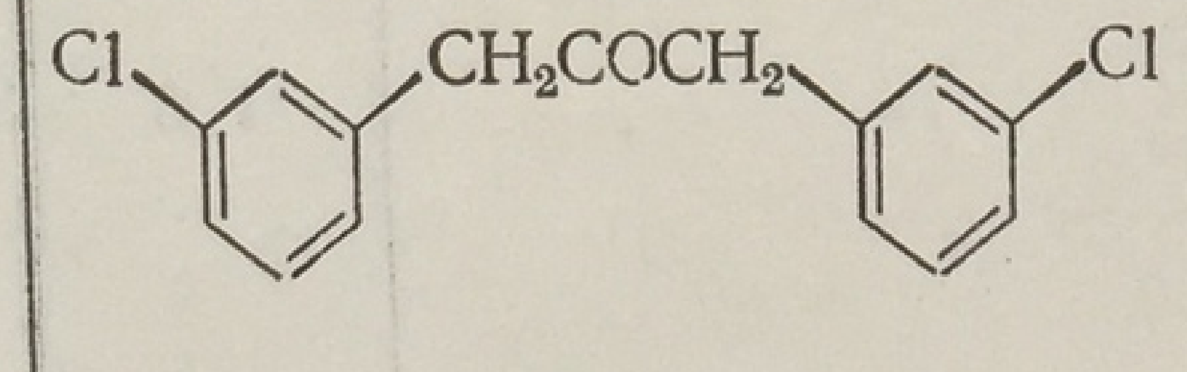
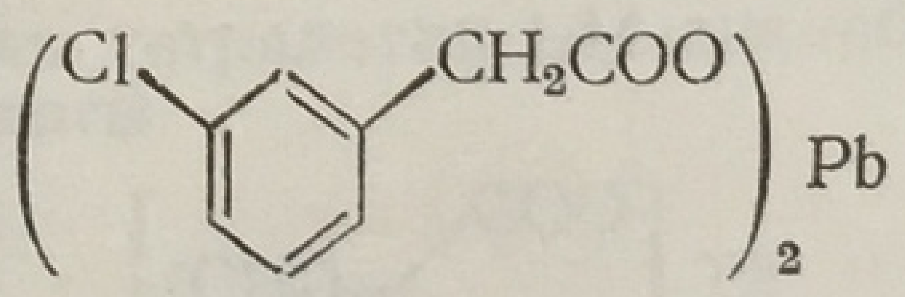
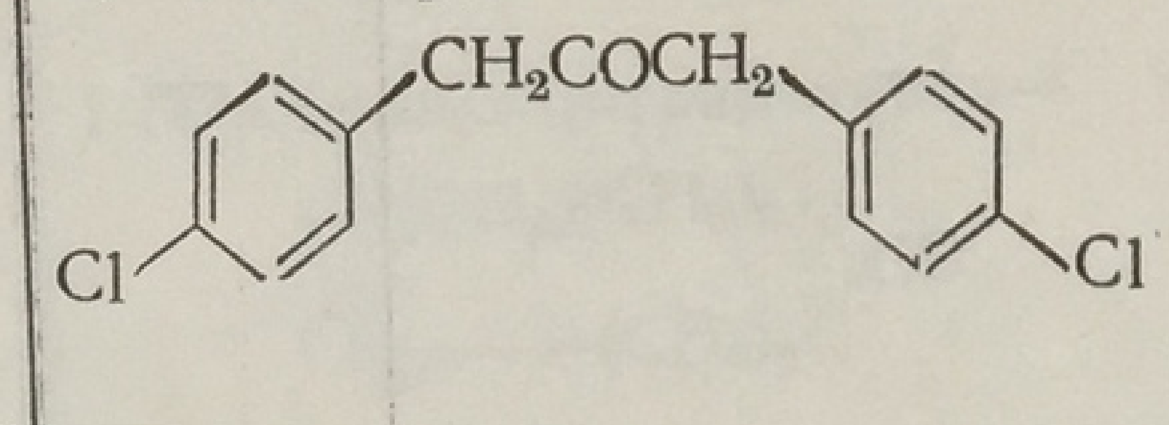
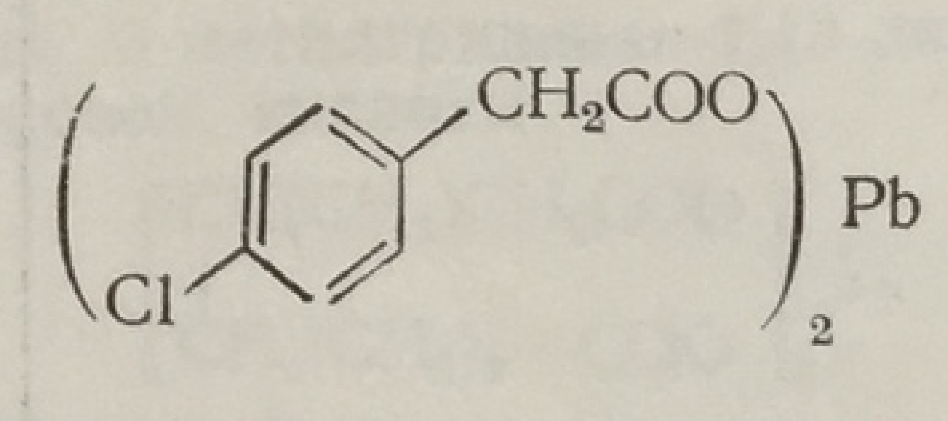
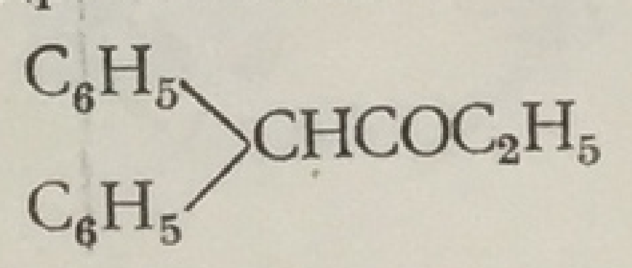
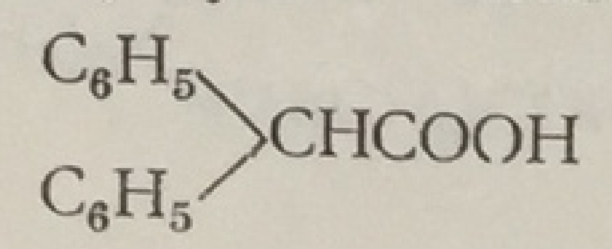
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{15}H_{16}O$	α-Нафтилизобутилкетон 	α-Нафтойная кислота  (1)
$C_{15}H_{22}O$	Октилфенилкетон 	Бензойная кислота  (1,3)
$C_{15}H_{26}O$	Дициклогексилацетон 	Са-соль циклогексилуксусной кислоты 
$C_{15}H_{28}O$	Циклопентадеканон 	Ce^{III}-соль тетрадекан-1,14-дикарбоновой кислоты 
»	То же	Y- или Er-соль тетрадекан-1,14-дикарбоновой кислоты 
»	»	Th-соль тетрадекан-1,14-дикарбоновой кислоты 
»	1-Метилциклотетрадеканон-4 	Y-соль 3-метилтридекан-1,13-дикарбоновой кислоты 
»	Цикло-1,12-диметилдеканон 	Th-соль 1,12-диметилдодекан-1,12-дикарбоновой кислоты 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Изовалериановая кислота $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ (3)	ThO_2, 430—455 °C	~90	*11*
Пеларгоновая кислота $C_8H_{17}COOH$ (1)	MnO, 400—450 °C	88	*62*
—	120—130 °C, вакуум	—	*311*
—	500 °C, 12 *мм рт. ст.*, в медной реторте, соль высушена при 150 °C	5,5	*210, 233*
—	То же	3,6—4,0	*210*
—	»	1,6	*219, 227, 233*
—	—	—	*211*
—	—	—	*206*

Продолжение

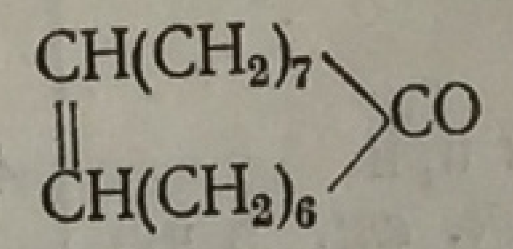
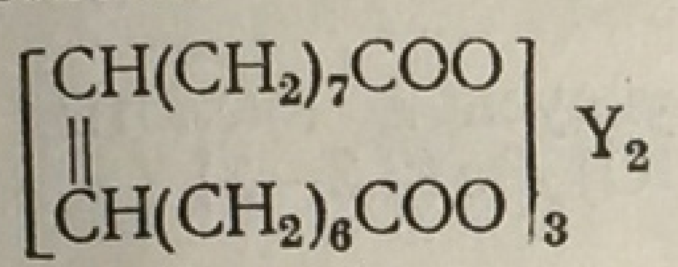
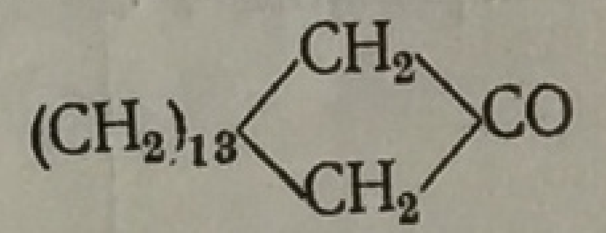
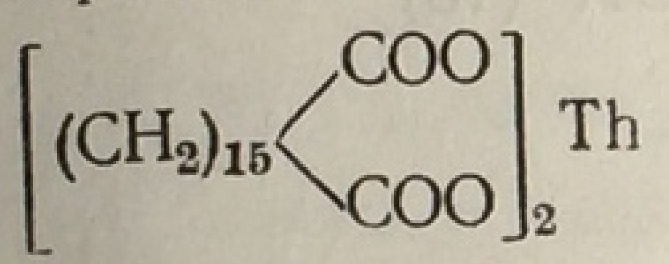
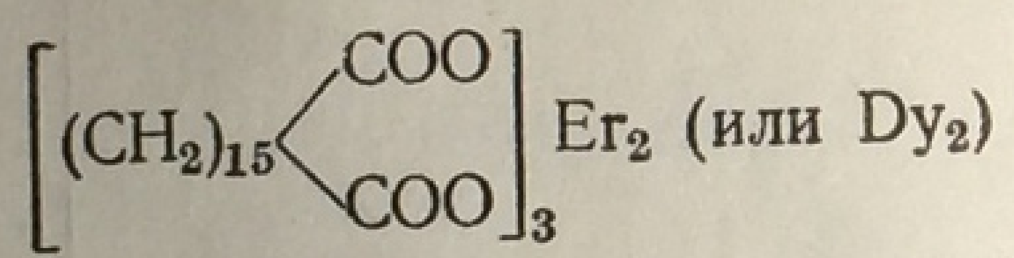
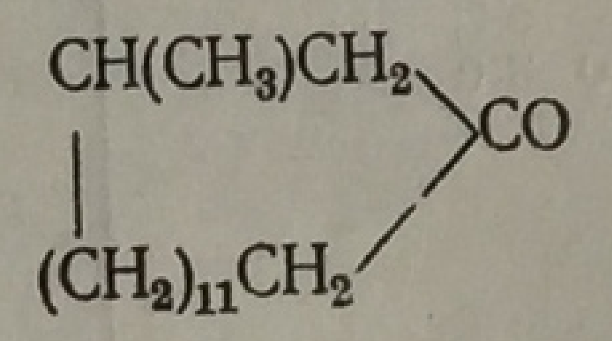
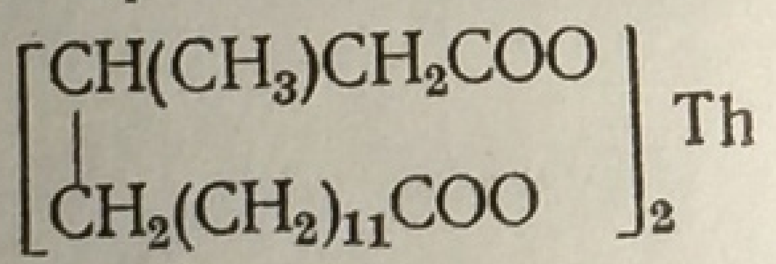
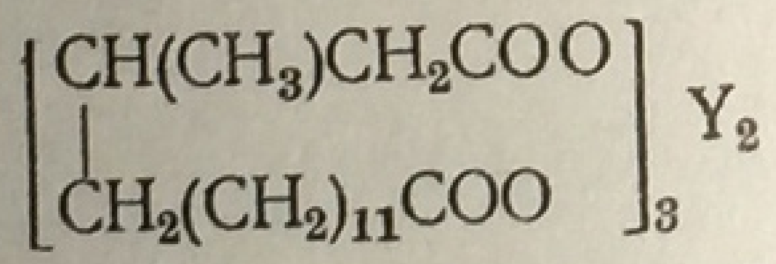
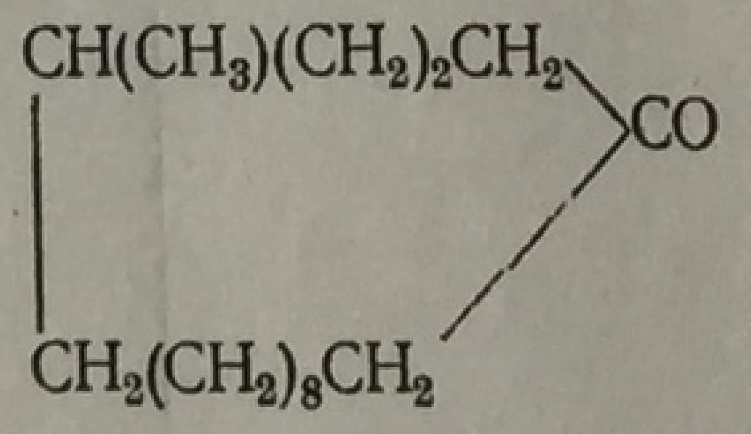
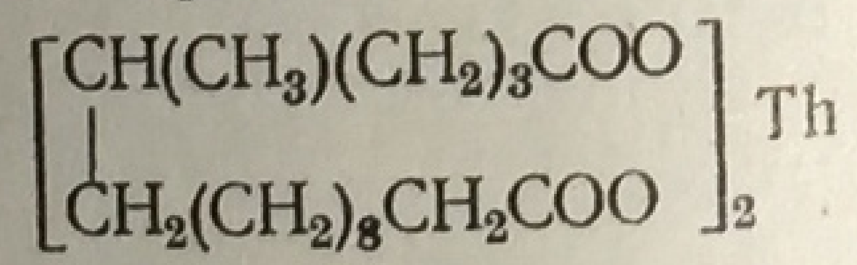
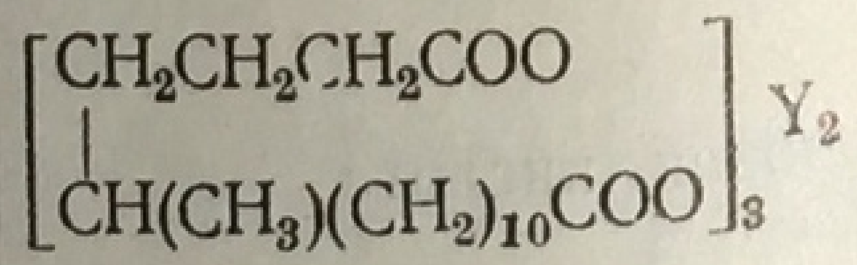
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула					
$C_{15}H_{30}O$	Ди-*н*-гептилкетон $[CH_3(CH_2)_6]_2CO$	Каприловая кислота $CH_3(CH_2)_6COOH$	—	ThO_2-аэрогель, Al_2O_3, хромит Mn или Zn, Fe_2O_3, FeO, 326—490 °C, 30 *мм рт. ст.* или атмосферное давление	85—100	*37, 59, 61, 77*
»	То же	То же	—	Алюмосиликатный катализатор, GeO_2/пемза, 360—450 °C	10—37	*42, 82*
»	»	Ca-, Mn- или Pb-соль каприловой кислоты $[CH_3(CH_2)_6COO]_2Ca$ (Mn, Pb)	—	280 °C или песочная баня, нагревание 2,5—3,5 *ч*	30—77	*170, 177*
»	Метилтридецилкетон $CH_3(CH_2)_{12}COCH_3$	Ba-соль миристиновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{12}COO]_2Ba$ (1)	Ba-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (2,3—3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.* в чугунном сосуде	45—63	*159, 317*
$C_{15}H_{28}O_2$	Пентадекандион-2,14 $CH_3CO(CH_2)_{11}COCH_3$	Диэтиловый эфир брассиловой кислоты $C_2H_5OOC(CH_2)_{11}COOC_2H_5$	Уксусная кислота CH_3COOH (10)	ThO_2, 450 °C, нагревание 4 *ч*	38,5	*130*
$C_{15}H_{12}OCl_2$	2,2′-Дихлордибензилкетон 	Pb-соль 2-хлорфенилуксусной кислоты 	—	Соль высушена при 110 °C	—	*171*
»	3,3′-Дихлордибензилкетон 	Pb-соль 3-хлорфенилуксусной кислоты 	—	То же	—	*171*
»	4,4′-Дихлордибензилкетон 	Pb-соль 4-хлорфенилуксусной кислоты 	—	»	—	*171*
C_{16}						
$C_{16}H_{16}O$	Бензгидрилэтилкетон $(C_6H_5)_2CHCOC_2H_5$	α,α-Дифенилуксусная кислота $(C_6H_5)_2CHCOOH$	Пропионовая кислота C_2H_5COOH	ThO_2, 450 °C	—	*124*

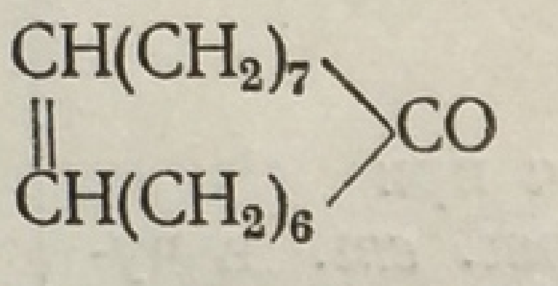
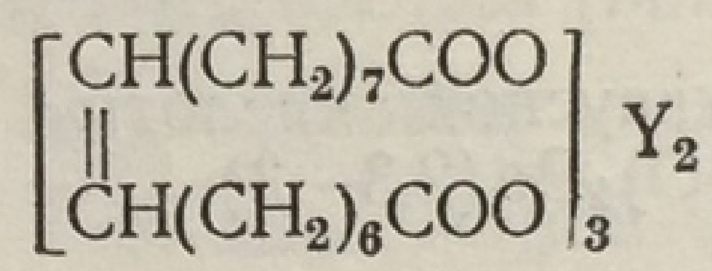
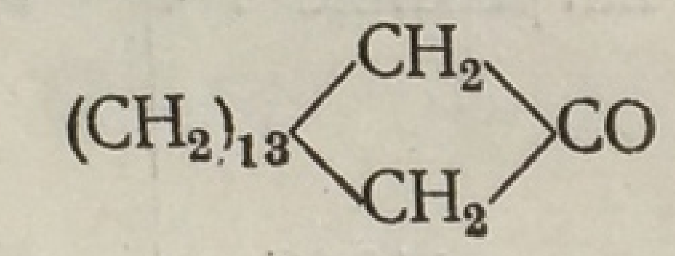
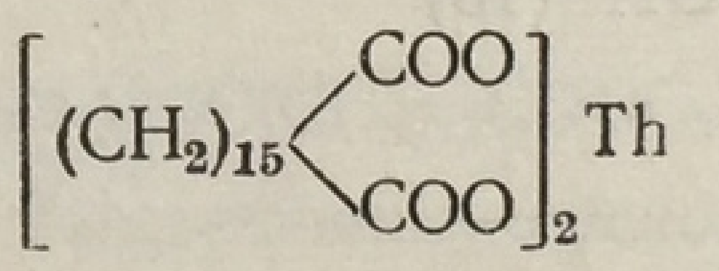
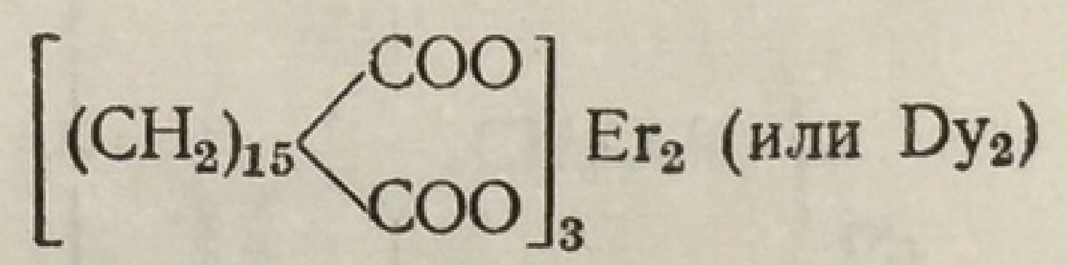
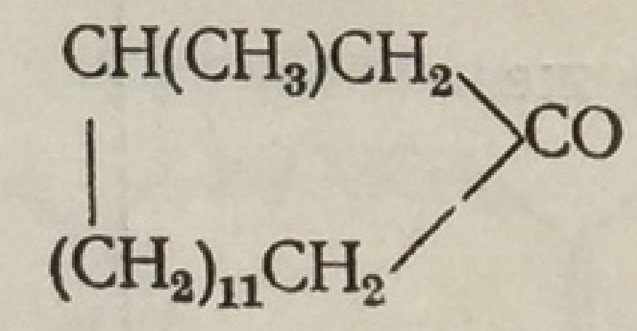
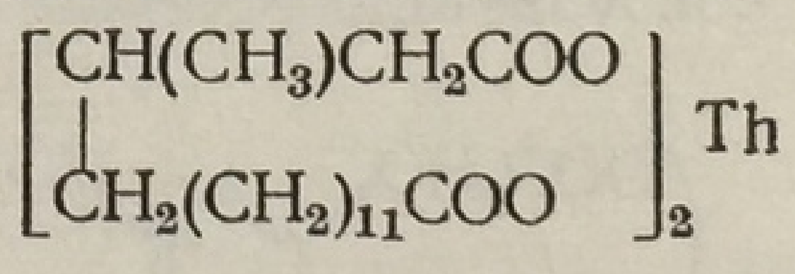
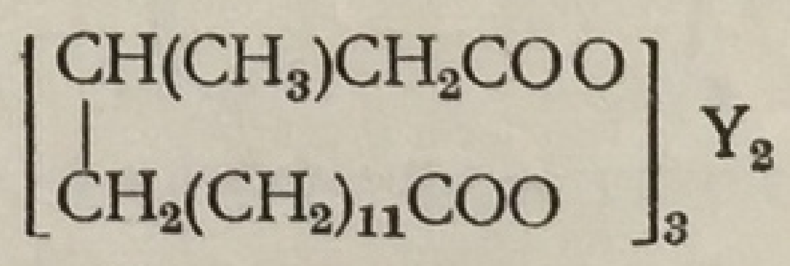
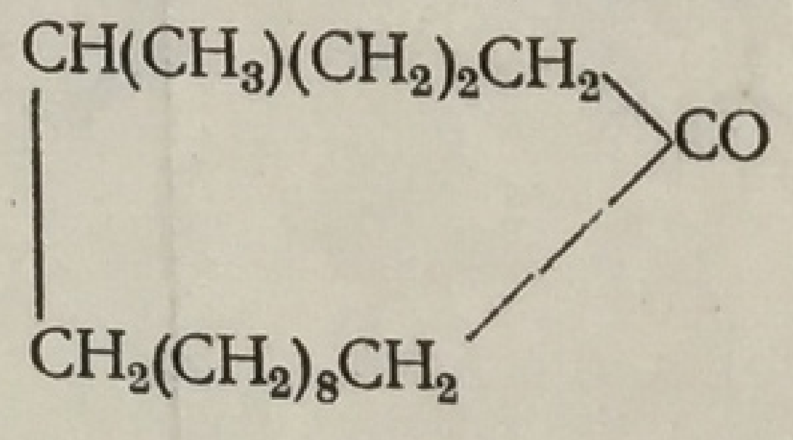
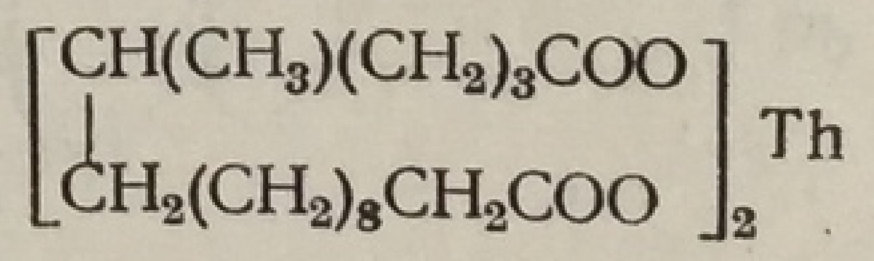
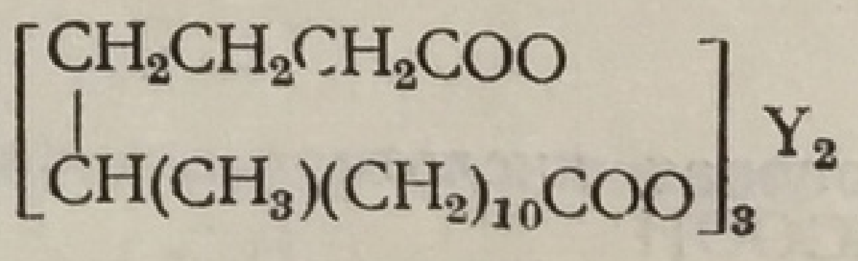
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{15}H_{30}O$	Ди-*н*-гептилкетон $[CH_3(CH_2)_6]_2CO$	Каприловая кислота $CH_3(CH_2)_6COOH$
»	То же	То же
»	»	Ca-, Mn- или Pb-соль каприловой кислоты $[CH_3(CH_2)_6COO]_2Ca$ (Mn, Pb)
»	Метилтридецилкетон $CH_3(CH_2)_{12}COCH_3$	Ba-соль миристиновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{12}COO]_2Ba$ (1)
$C_{15}H_{28}O_2$	Пентадекандион-2,14 $CH_3CO(CH_2)_{11}COCH_3$	Диэтиловый эфир брассиловой кислоты $C_2H_5OOC(CH_2)_{11}COOC_2H_5$
$C_{15}H_{12}OCl_2$	2,2′-Дихлордибензилкетон 	Pb-соль 2-хлорфенилуксусной кислоты 
»	3,3′-Дихлордибензилкетон 	Pb-соль 3-хлорфенилуксусной кислоты 
»	4,4′-Дихлордибензилкетон 	Pb-соль 4-хлорфенилуксусной кислоты 
C_{16}		
$C_{16}H_{16}O$	Бензгидрилэтилкетон $(C_6H_5)_2CHCOC_2H_5$	α,α-Дифенилуксусная кислота $(C_6H_5)_2CHCOOH$

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	ThO_2-аэрогель, Al_2O_3, хромит Mn или Zn, Fe_2O_3, FeO, 326—490 °C, 30 *мм рт. ст.* или атмосферное давление	85—100	*37*, *59*, *61*, *77*
—	Алюмосиликатный катализатор, GeO_2/пемза, 360—450 °C	10—37	*42*, *82*
—	280 °C или песочная баня, нагревание 2,5—3,5 *ч*	30—77	*170*, *177*
Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (2,3—3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.* в чугунном сосуде	45—63	*159*, *317*
Уксусная кислота CH_3COOH (10)	ThO_2, 450 °C, нагревание 4 *ч*	38,5	*130*
—	Соль высушена при 110 °C	—	*171*
—	То же	—	*171*
—	»	—	*171*
Пропионовая кислота C_2H_5COOH	ThO_2, 450 °C	—	*124*

Продолжение

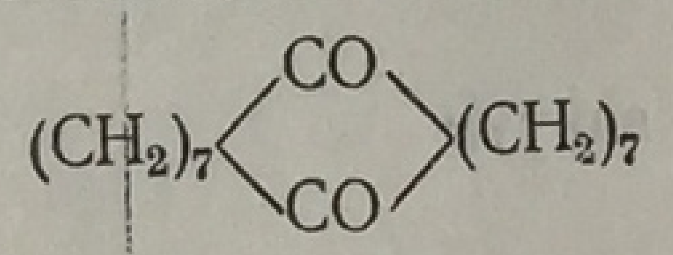
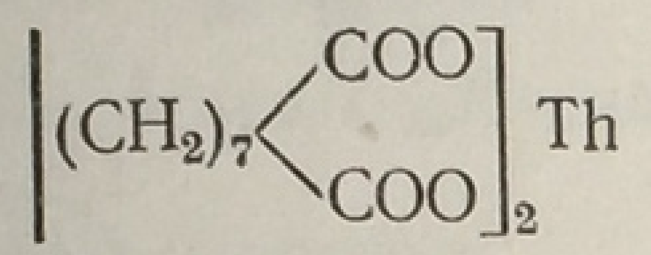
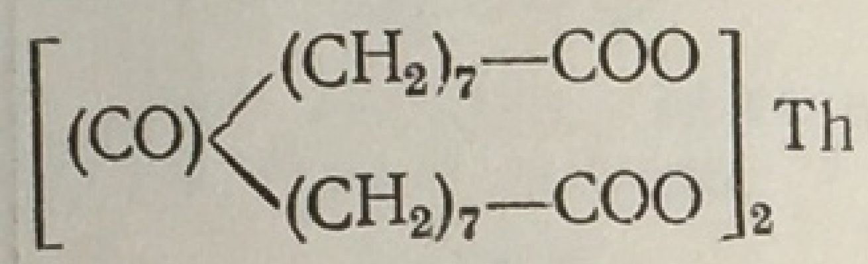
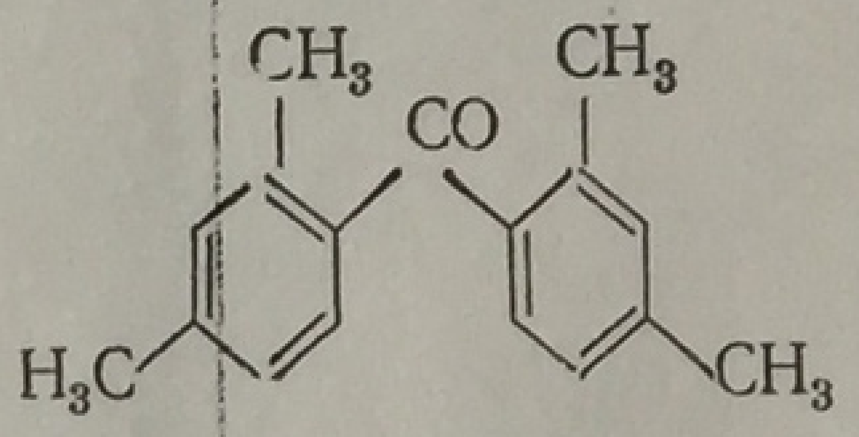
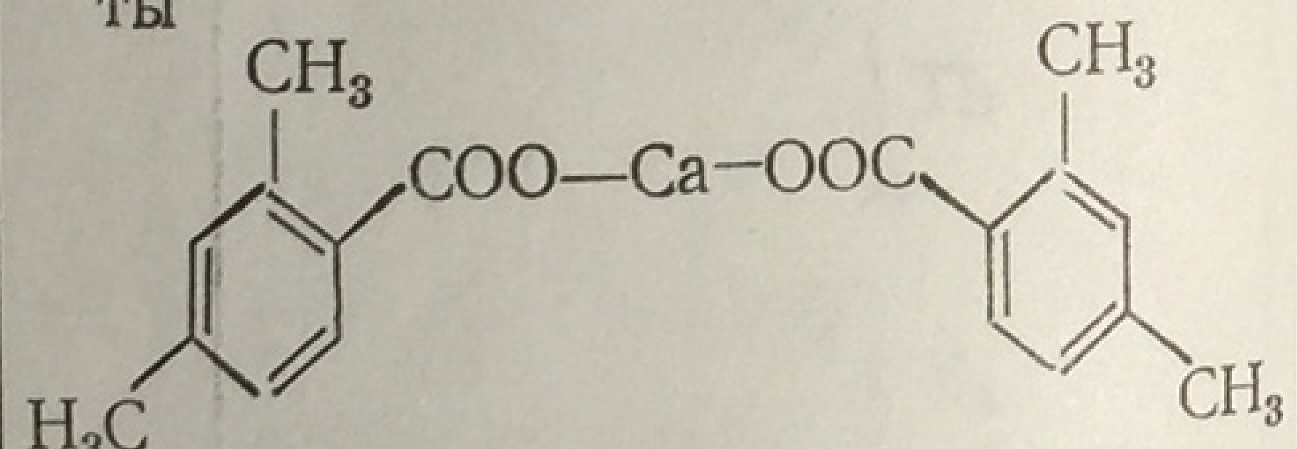
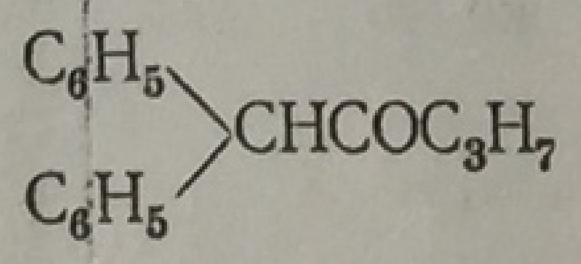
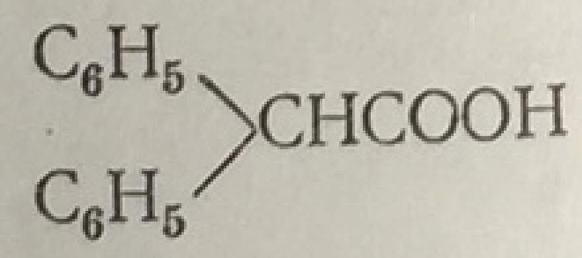
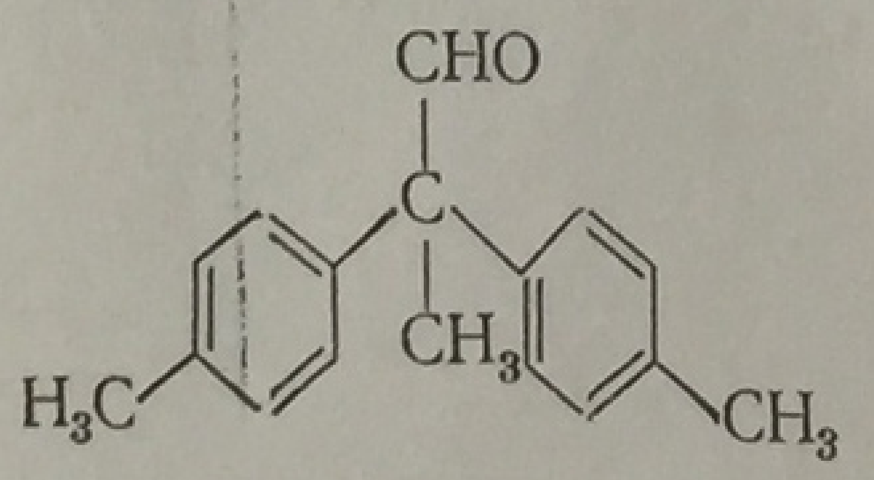
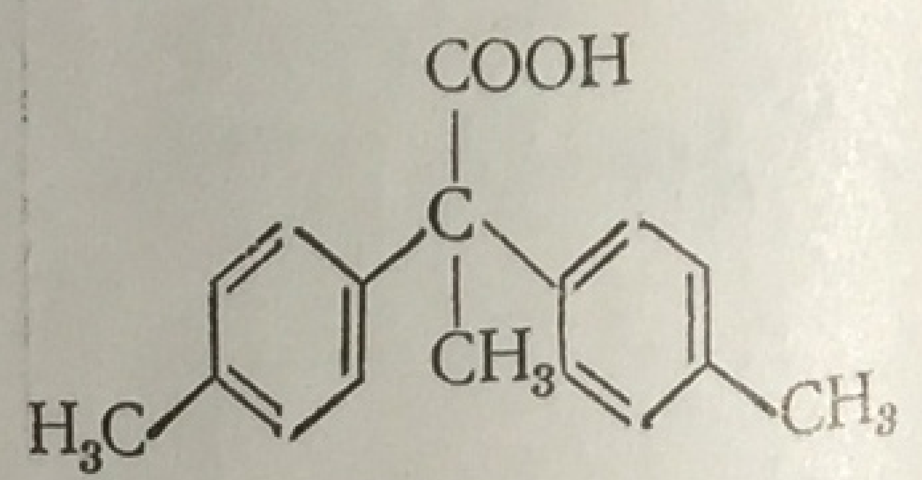
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула					
$C_{16}H_{16}O$	*о*-Толилгидроциннамилкетон *о*-$CH_3C_6H_4COCH_2CH_2C_6H_5$	*о*-Толуиловая кислота *о*-$CH_3C_6H_4COOH$	Фенилпропионовая кислота $C_6H_5CH_2CH_2COOH$	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*118*
»	*м*-Толилгидроциннамилкетон *м*-$CH_3C_6H_4COCH_2CH_2C_6H_5$	*м*-Толуиловая кислота *м*-$CH_3C_6H_4COOH$	То же	То же	—	*118*
»	*п*-Толилгидроциннамилкетон *п*-$CH_3C_6H_4COCH_2CH_2C_6H_5$	*п*-Толуиловая кислота *п*-$CH_3C_6H_4COOH$	»	»	—	*118*
$C_{16}H_{28}O$	Циклогексадецен-8-он-1 	Y-соль пентадецен-7-1,15-дикарбоновой кислоты  $\left[\begin{matrix}CH(CH_2)_7COO\\ \Vert\\ CH(CH_2)_6COO\end{matrix}\right]_3 Y_2$	—	300—400 °C, вакуум	—	*223, 224*
$C_{16}H_{30}O$	Циклогексадеканон 	Th-, Er- или Dy-соли пентадекан-1,15-дикарбоновой кислоты  или 	—	350—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная ретора, соль предварительно высушена	8	*145, 206, 207, 216, 230*
»	3-Метилциклопентадеканон 	Th- или Y-соль 3-метилтетрадекан-1,14-дикарбоновой кислоты  $\left[\begin{matrix}CH(CH_3)CH_2COO\\ \vert\\ CH_2(CH_2)_{11}COO\end{matrix}\right]_2 Th$  $\left[\begin{matrix}CH(CH_3)CH_2COO\\ \vert\\ CH_2(CH_2)_{11}COO\end{matrix}\right]_3 Y_2$	—	300—400 °C, вакуум	—	*206, 211, 215*
»	1-Метилциклопентадеканон-5 	Th- или Y-соль 4-метилтетрадекан-1,14-дикарбоновой кислоты  $\left[\begin{matrix}CH(CH_3)(CH_2)_3COO\\ \vert\\ CH_2(CH_2)_8CH_2COO\end{matrix}\right]_2 Th$  $\left[\begin{matrix}CH_2CH_2CH_2COO\\ \vert\\ CH(CH_3)(CH_2)_{10}COO\end{matrix}\right]_3 Y_2$	—	То же	—	*206, 211, 215*

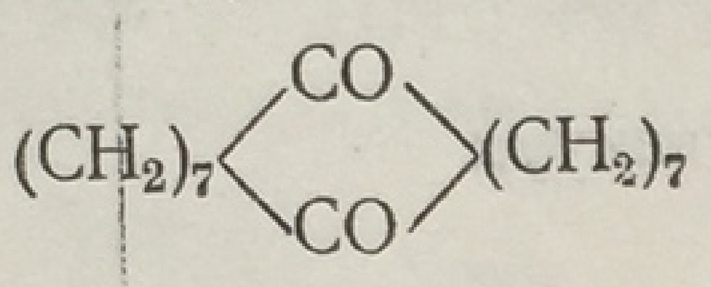
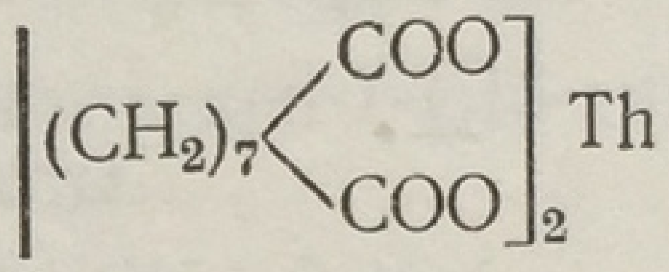
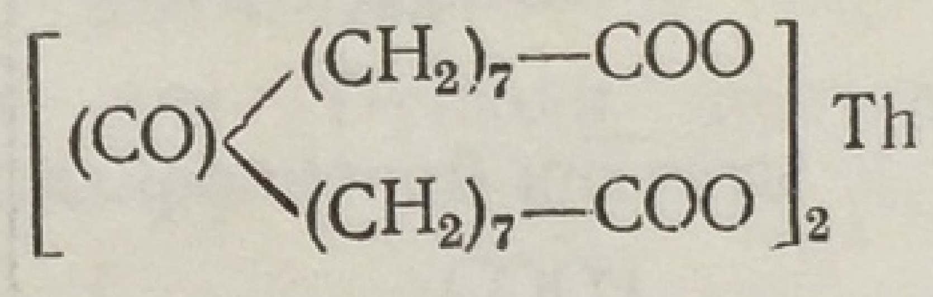
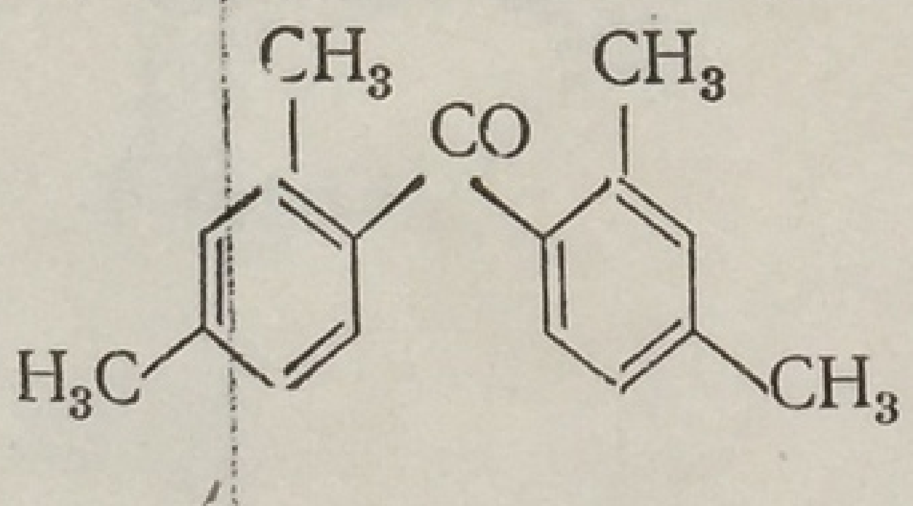
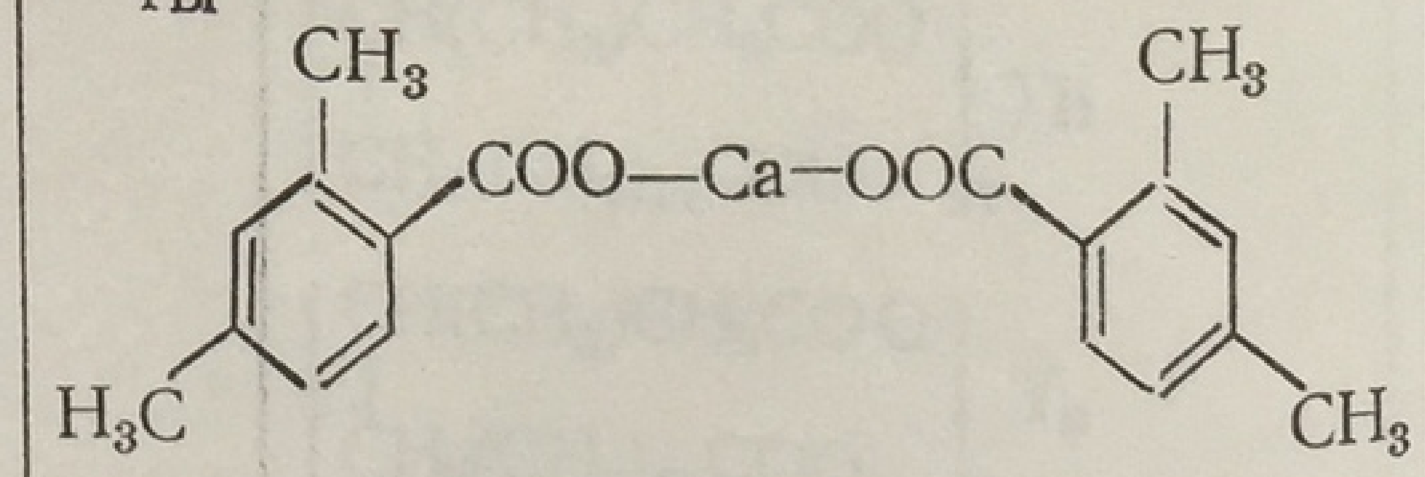
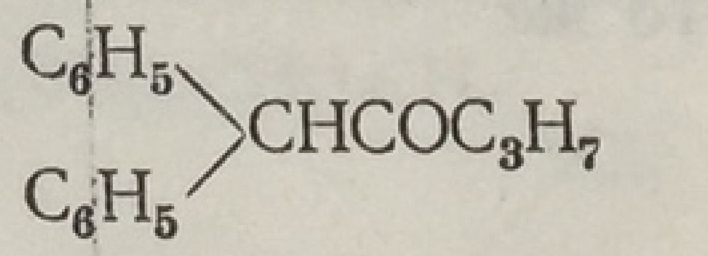
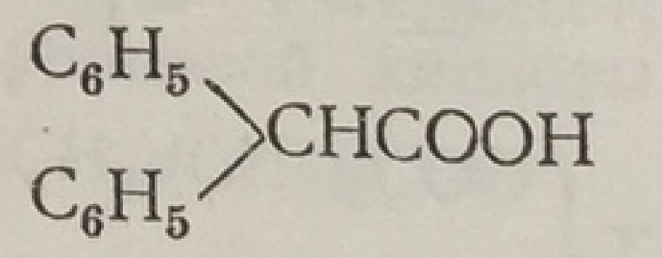
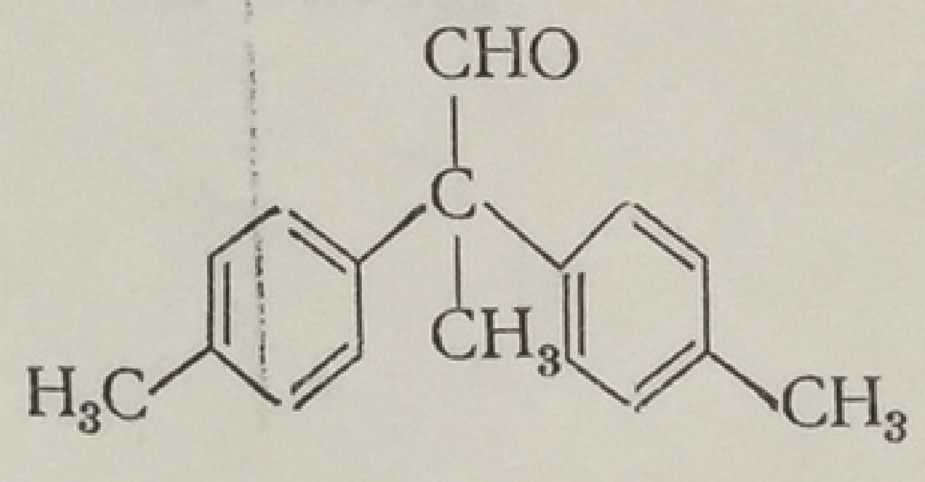
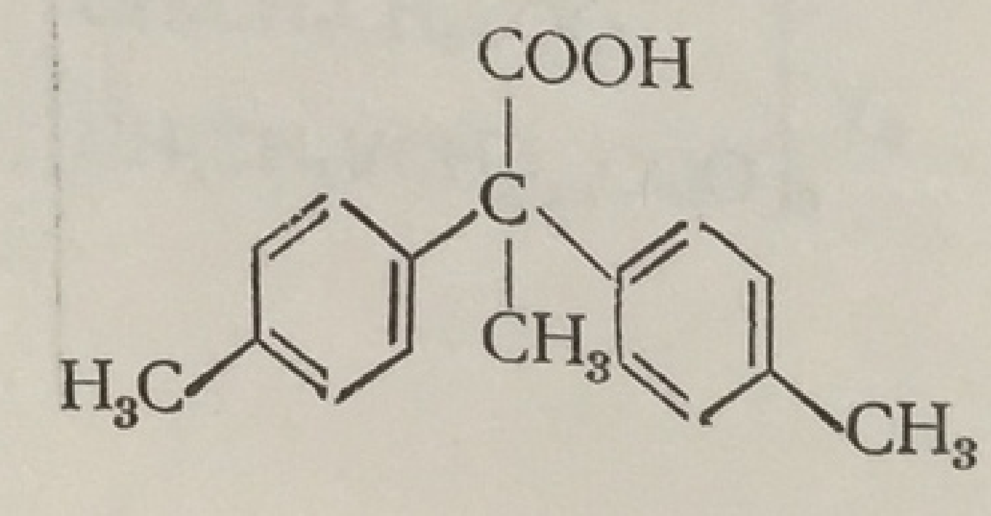
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{16}H_{16}O$	*о*-Толилгидроциннамилкетон *о*-$CH_3C_6H_4COCH_2CH_2C_6H_5$	*о*-Толуиловая кислота *о*-$CH_3C_6H_4COOH$
»	*м*-Толилгидроциннамилкетон *м*-$CH_3C_6H_4COCH_2CH_2C_6H_5$	*м*-Толуиловая кислота *м*-$CH_3C_6H_4COOH$
»	*п*-Толилгидроциннамилкетон *п*-$CH_3C_6H_4COCH_2CH_2C_6H_5$	*п*-Толуиловая кислота *п*-$CH_3C_6H_4COOH$
$C_{16}H_{28}O$	Циклогексадецен-8-он-1 	Y-соль пентадецен-7-1,15-дикарбоновой кислоты 
$C_{16}H_{30}O$	Циклогексадеканон 	Th-, Er- или Dy-соли пентадекан-1,15-дикарбоновой кислоты  или 
»	3-Метилциклопентадеканон 	Th- или Y-соль 3-метилтетрадекан-1,14-дикарбоновой кислоты  
»	1-Метилциклопентадеканон-5 	Th- или Y-соль 4-метилтетрадекан-1,14-дикарбоновой кислоты  

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Фенилпропионовая кислота $C_6H_5CH_2CH_2COOH$	Fe_2O_3, 470—480 °C	—	*118*
То же	То же	—	*118*
»	»	—	*118*
—	300—400 °C, вакуум	—	*223, 224*
—	350—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	8	*145, 206, 207, 216, 230*
—	300—400 °C, вакуум	—	*206, 211, 215*
—	То же	—	*206, 211, 215*

Продолжение

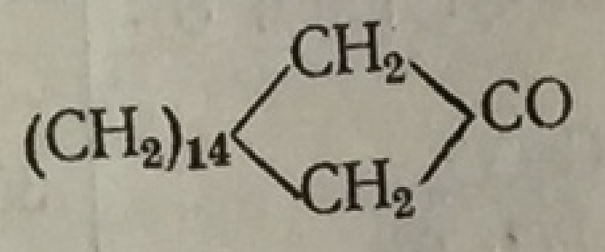
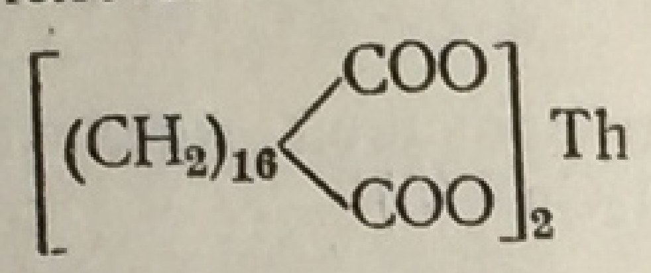
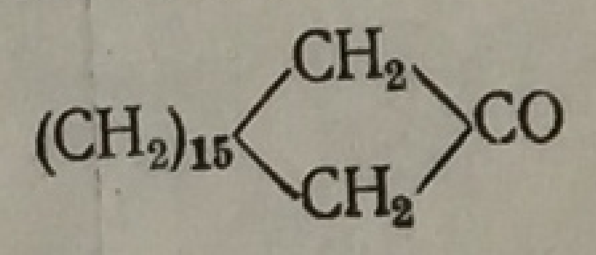
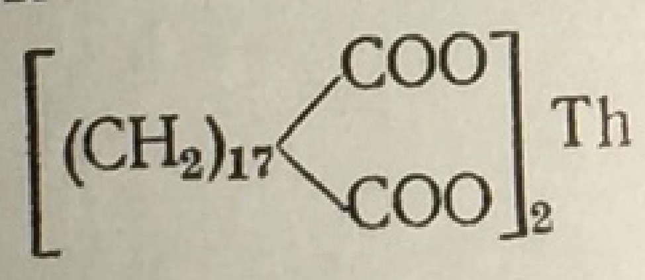
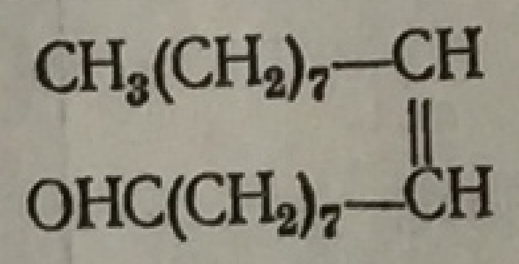
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_{16}H_{32}O$	Метилтетрадецилкетон $CH_3(CH_2)_{13}COCH_3$	Ва-соль пентадекановой кислоты $[CH_3(CH_2)_{13}COO]_2Ba$ (1) Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч*, 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	55	*159*
»	Пальмитиновый альдегид $CH_3(CH_2)_{14}CHO$	Са-соль пальмитиновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{14}COO]_2Ca$ (1) Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (5)	Разбавитель $CaCO_3$, 15—25 *мм рт. ст.*	35—40	*379*
$C_{16}H_{28}O_2$	Циклогексадекан-1,9-дион 	Th-соль азелаиновой кислоты  —	300—500 °С, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	0,6	*227*
»	То же	Th-соль 8-кетопентадекан-1,15-дикарбоновой кислоты  —	То же	—	*227*, *229*
C_{17}					
$C_{17}H_{18}O$	Дигидроциннамилкетон $(C_6H_5CH_2CH_2)_2CO$	Гидрокоричная кислота $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ —	ThO_2, ZrO_2, 440 °С	80	*11*, *105*, *123*
»	То же	Pb-соль гидрокоричной кислоты $[C_6H_5CH_2CH_2COO]_2Pb$ —	305 °С, в расплаве	74,7	*170*
»	2,4,2′,4′-Тетраметилбензофенон 	Са-соль 2,4-диметилбензойной кислоты  —	В вакууме	—	*312*
»	Бензгидрилпропилкетон 	α,α-Дифенилуксусная кислота  *н*-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH	Al_2O_3/пемза, 450 °С	—	*124*
»	α,α-Ди-(*п*-толил)-пропионовый альдегид 	α,α-Ди-(*п*-толил)-этан-α-карбоновая кислота  Муравьиная кислота HCOOH	ThO_2	—	*124*

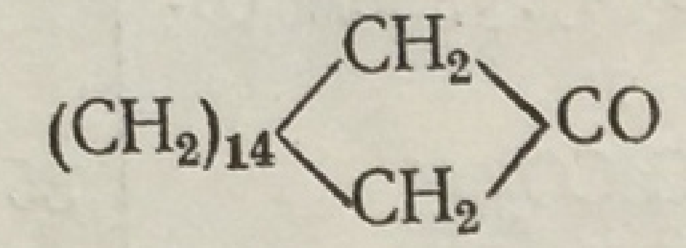
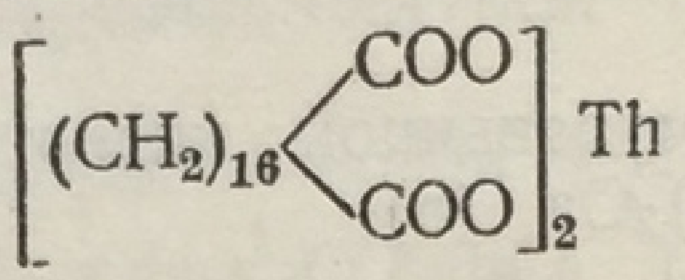
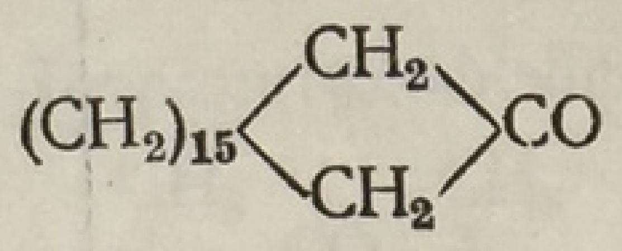
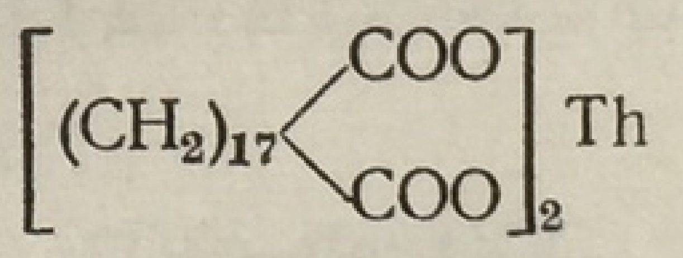
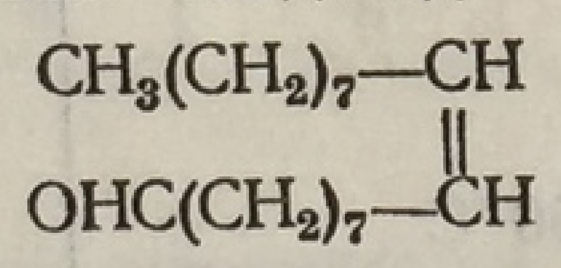
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{16}H_{32}O$	Метилтетрадецилкетон $CH_3(CH_2)_{13}COCH_3$	Ba-соль пентадекановой кислоты $[CH_3(CH_2)_{13}COO]_2Ba$ (1)
»	Пальмитиновый альдегид $CH_3(CH_2)_{14}CHO$	Ca-соль пальмитиновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{14}COO]_2Ca$ (1)
$C_{16}H_{28}O_2$	Циклогексадекан-1,9-дион 	Th-соль азелаиновой кислоты 
»	То же	Th-соль 8-кетопентадекан-1,15-дикарбоновой кислоты 
C_{17}		
$C_{17}H_{18}O$	Дигидроциннамилкетон $(C_6H_5CH_2CH_2)_2CO$	Гидрокоричная кислота $C_6H_5CH_2CH_2COOH$
»	То же	Pb-соль гидрокоричной кислоты $[C_6H_5CH_2CH_2COO]_2Pb$
»	2,4,2′,4′-Тетраметилбензофенон 	Ca-соль 2,4-диметилбензойной кислоты 
»	Бензгидрилпропилкетон  $(C_6H_5)_2CHCOC_3H_7$	α,α-Дифенилуксусная кислота  $(C_6H_5)_2CHCOOH$
»	α,α-Ди-(*n*-толил)-пропионовый альдегид 	α,α-Ди-(*n*-толил)-этан-α-карбоновая кислота 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч*, 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	55	*159*
Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$ (5)	Разбавитель $CaCO_3$, 15—25 *мм рт. ст.*	35—40	*379*
—	300—500 °С, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	0,6	*227*
—	То же	—	*227, 229*
—	ThO_2, ZrO_2, 440 °С	80	*11, 105, 123*
—	305 °С, в расплаве	74,7	*170*
—	В вакууме	—	*312*
н-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH	Al_2O_3/пемза, 450 °С	—	*124*
Муравьиная кислота $HCOOH$	ThO_2	—	*124*

Продолжение

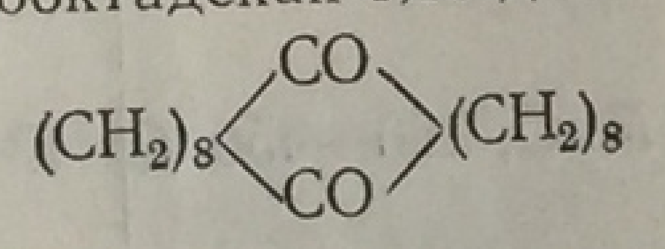
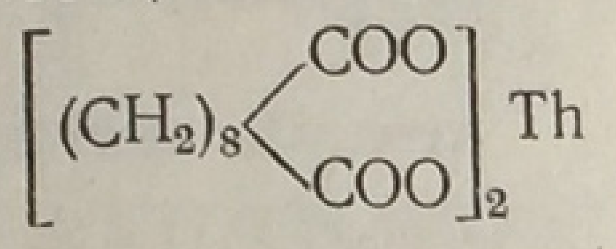
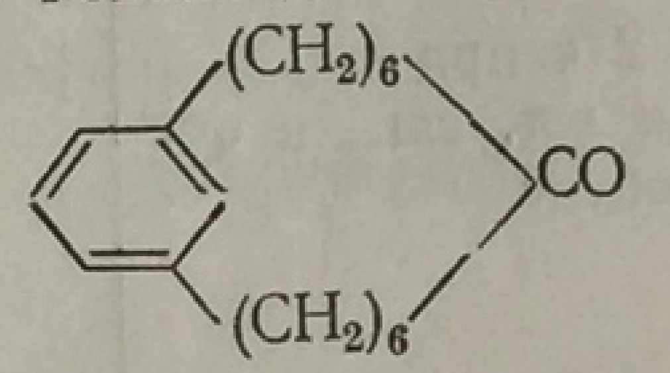
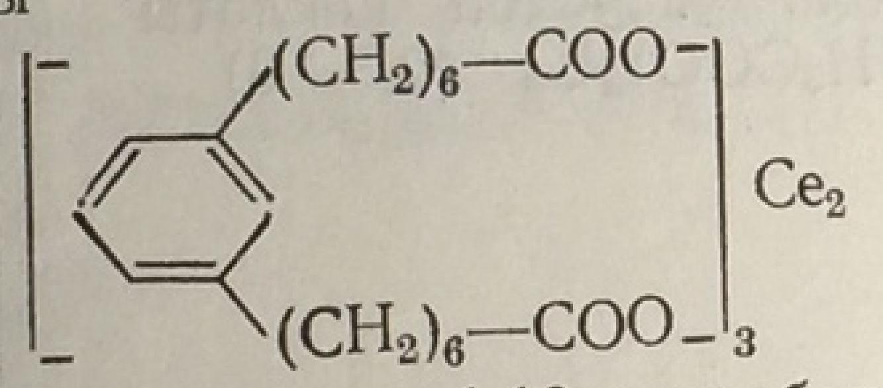
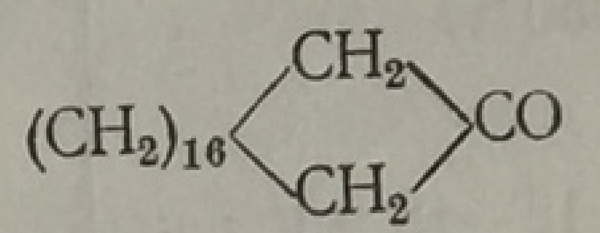
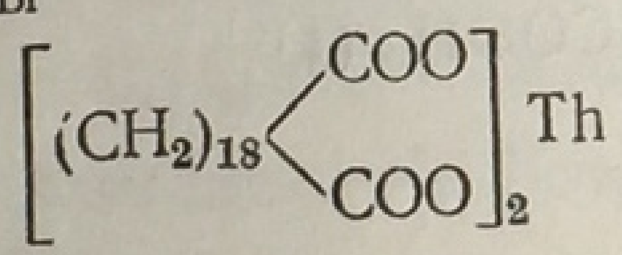
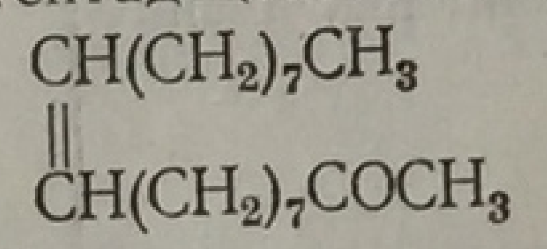
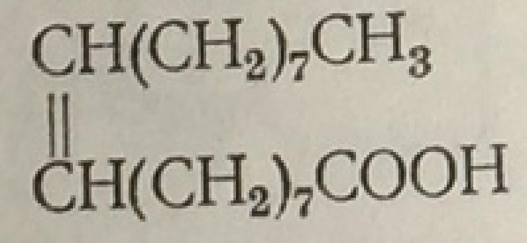
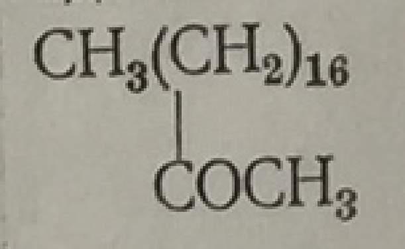
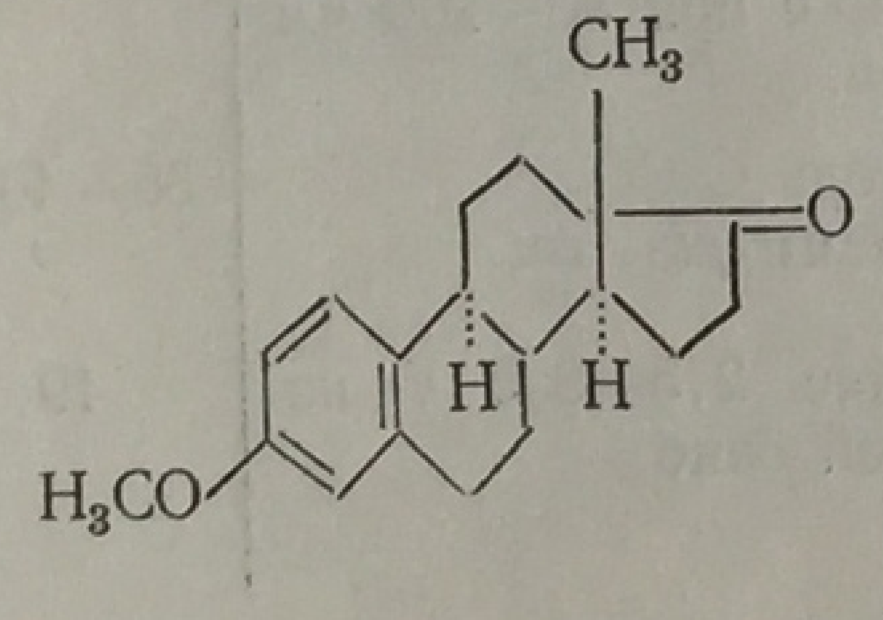
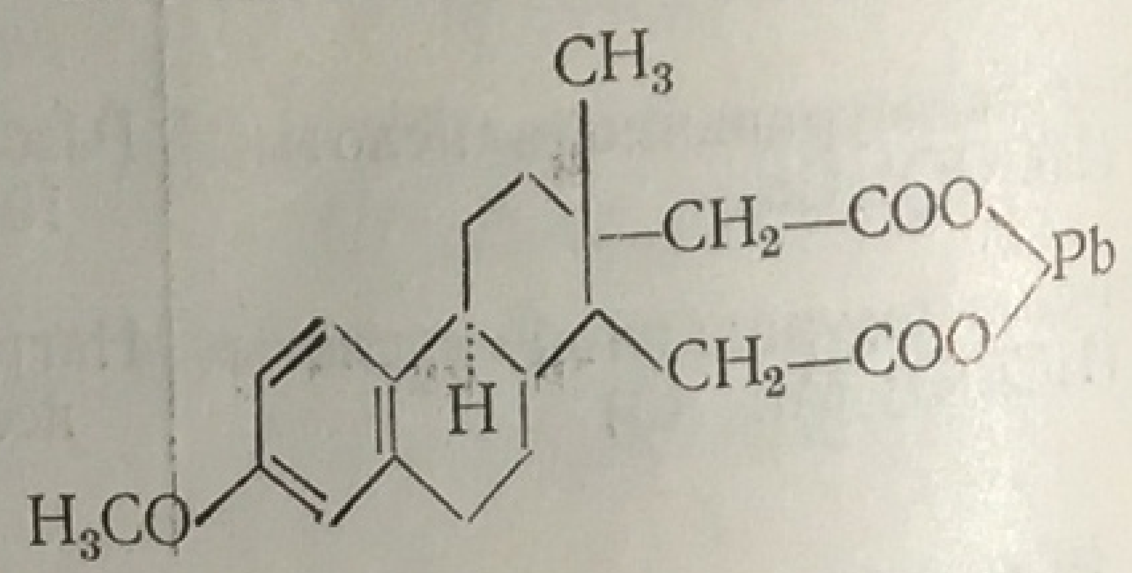
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_{17}H_{32}O$	Циклогептадеканон 	Th-соль гексадекан-1,16-дикарбоновой кислоты 	350—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	—	*206, 207*
$C_{17}H_{34}O$	Ди-*н*-октилкетон $[CH_3(CH_2)_7]_2CO$	Пеларгоновая кислота $CH_3(CH_2)_7COOH$	GeO_2/пемза, MnO, 360—450 °C	45—65	*42, 62*
»	То же	Pb-соль пеларгоновой кислоты $[CH_3(CH_2)_7COO]_2Pb$	299 °C, в расплаве	82,1	*170*
»	»	Mn-соль пеларгоновой кислоты $[CH_3(CH_2)_7COO]_2Mn$	Нагревание 2,5—3,5 *ч*, песочная баня	30	*177*
»	Метилпентадецилкетон $CH_3(CH_2)_{14}COCH_3$	Ва-соль пальмитиновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{14}COO]_2Ba$ (1) Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (2,3—3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	50—58	*159, 317*
C_{18}					
$C_{18}H_{28}O$	Фенилундецилкетон C_6H_5CO-*н*-$C_{11}H_{23}$	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1,6) Лауриновая кислота *н*-$C_{11}H_{23}COOH$ (1)	MnO, 400—450 °C	100	*62*
$C_{18}H_{34}O$	Циклооктадеканон 	Th-соль гептадекан-1,17-дикарбоновой кислоты 	350—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная ретoрта, соль предварительно высушена	—	*206, 207*
»	Олеиновый альдегид  $\begin{matrix}CH_3(CH_2)_7—CH\\ \Vert\\ OHC(CH_2)_7—CH\end{matrix}$	Олеиновая кислота $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ (1) Муравьиная кислота $HCOOH$ (4)	MnO, 350 °C, ток CO_2 или H_2	70	*292*
»	То же	То же (1) То же (3)	MnO/пемза, 250—400 °C, 40—60 *мм рт. ст.*	—	*135, 142*
$C_{18}H_{36}O$	Стеариновый альдегид $CH_3(CH_2)_{16}CHO$	Стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ »	MgO, 370—380 °C, нагревание 145 *ч* при 50—200 *мм рт. ст.*	76	*101*
»	То же	Са-соль стеариновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Ca$ Са-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$	Разбавитель $CaCO_3$, 15—25 *мм рт. ст.*	35—40	*379*
»	»	Mn-соль стеариновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Mn$ (1) Mn-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (3)	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	19	*177*

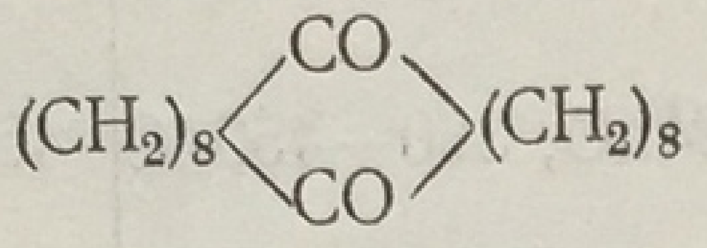
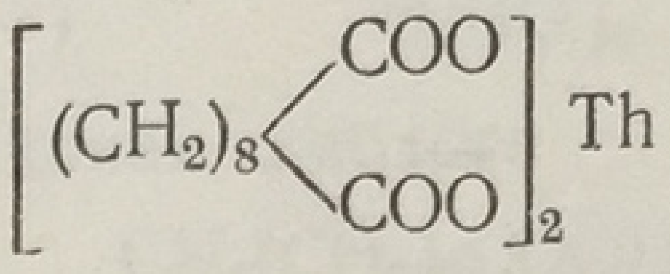
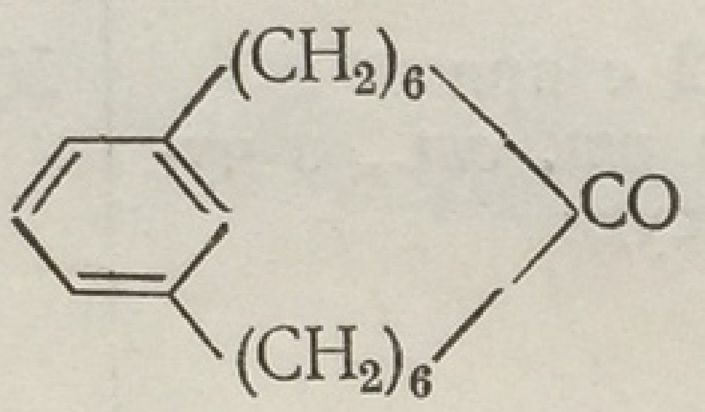
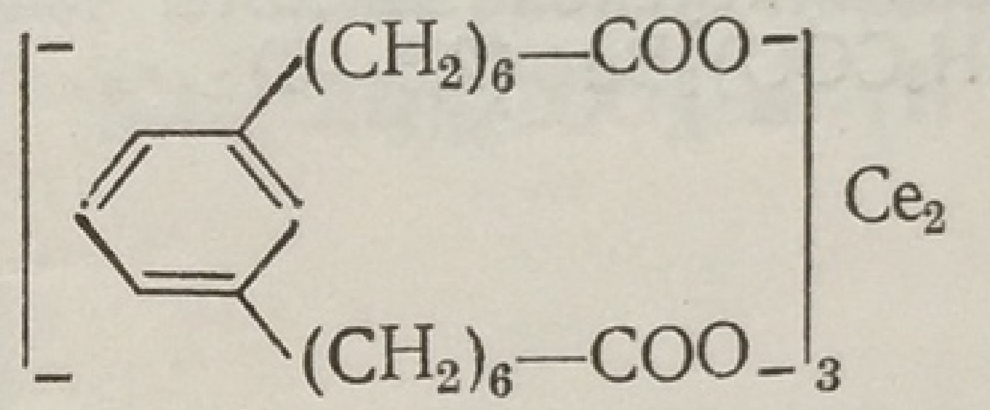
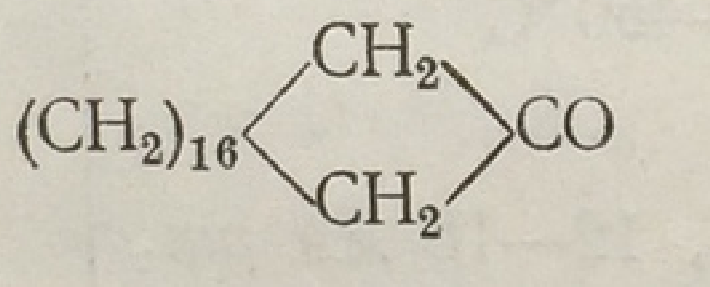
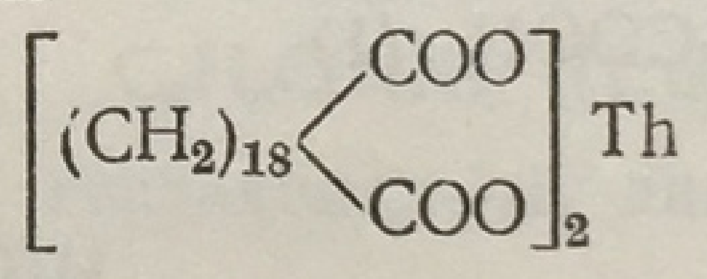
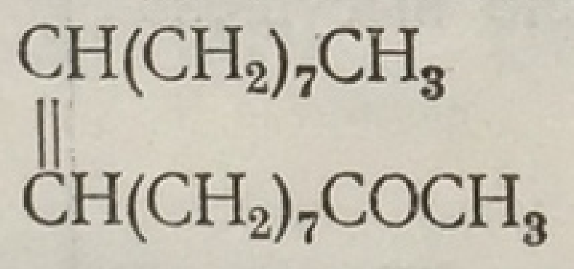
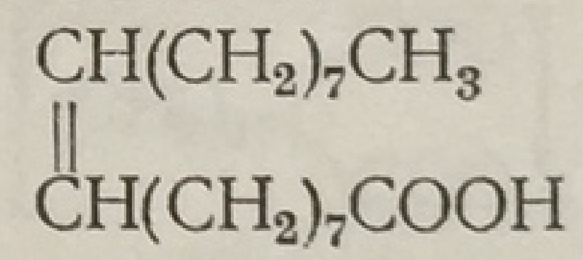
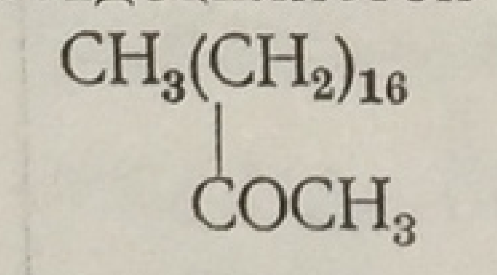
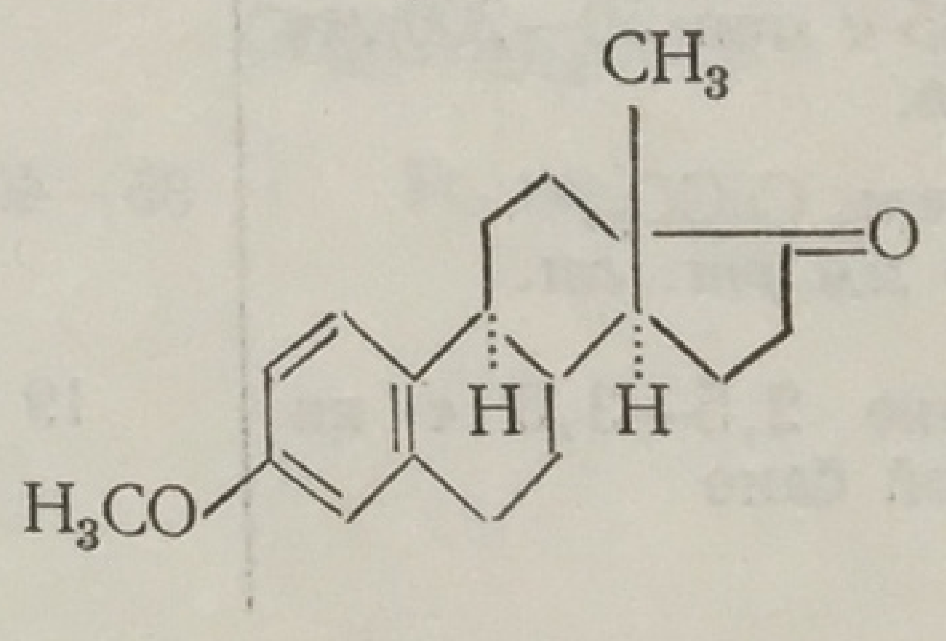
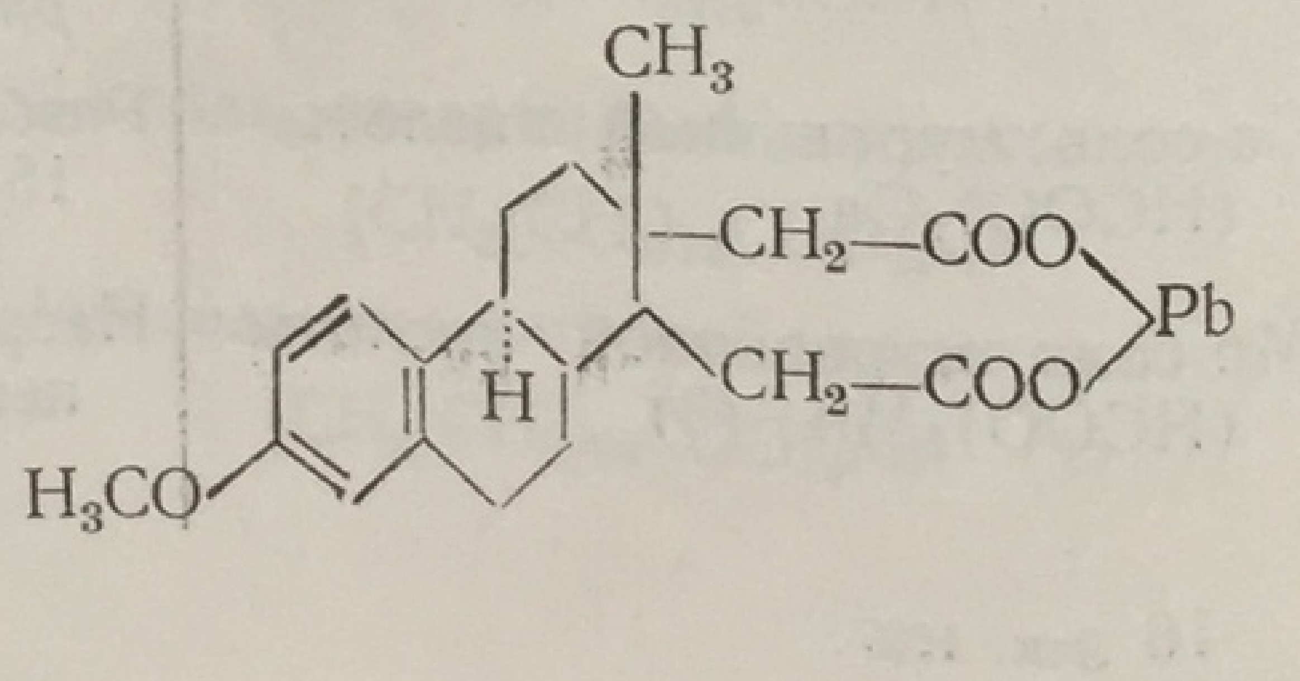
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{17}H_{32}O$	Циклогептадеканон 	Th-соль гексадекан-1,16-дикарбоновой кислоты 
$C_{17}H_{34}O$	Ди-*н*-октилкетон $[CH_3(CH_2)_7]_2CO$	Пеларгоновая кислота $CH_3(CH_2)_7COOH$
»	То же	Pb-соль пеларгоновой кислоты $[CH_3(CH_2)_7COO]_2Pb$
»	»	Mn-соль пеларгоновой кислоты $[CH_3(CH_2)_7COO]_2Mn$
»	Метилпентадецилкетон $CH_3(CH_2)_{14}COCH_3$	Ba-соль пальмитиновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{14}COO]_2Ba$ (1)
C_{18}		
$C_{18}H_{28}O$	Фенилундецилкетон C_6H_5CO-*н*-$C_{11}H_{23}$	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1,6)
$C_{18}H_{34}O$	Циклооктадеканон 	Th-соль гептадекан-1,17-дикарбоновой кислоты 
»	Олеиновый альдегид  $\begin{matrix}CH_3(CH_2)_7—CH\\ \Vert\\ OHC(CH_2)_7—CH\end{matrix}$	Олеиновая кислота $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ (1)
»	То же	То же (1)
$C_{18}H_{36}O$	Стеариновый альдегид $CH_3(CH_2)_{16}CHO$	Стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$
»	То же	Ca-соль стеариновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Ca$
»	»	Mn-соль стеариновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Mn$ (1)

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	350—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	—	*206, 207*
—	GeO_2/пемза, MnO, 360—450 °C	45—65	*42, 62*
—	299 °C, в расплаве	82,1	*170*
—	Нагревание 2,5—3,5 *ч*, песочная баня	30	*177*
Ba-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (2,3—3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	50—58	*159, 317*
Лауриновая кислота *н*-$C_{11}H_{23}COOH$ (1)	MnO, 400—450 °C	100	*62*
—	350—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	—	*206, 207*
Муравьиная кислота HCOOH (4)	MnO, 350 °C, ток CO_2 или H_2	70	*292*
То же (3)	MnO/пемза, 250—400 °C, 40—60 *мм рт. ст.*	—	*135, 142*
»	MgO, 370—380 °C, нагревание 145 *ч* при 50—200 *мм рт. ст.*	76	*101*
Ca-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Ca$	Разбавитель $CaCO_3$, 15—25 *мм рт. ст.*	35—40	*379*
Mn-соль муравьиной кислоты $(HCOO)_2Mn$ (3)	Нагревание 2,5—3,5 *ч* на песочной бане	19	*177*

Продолжение

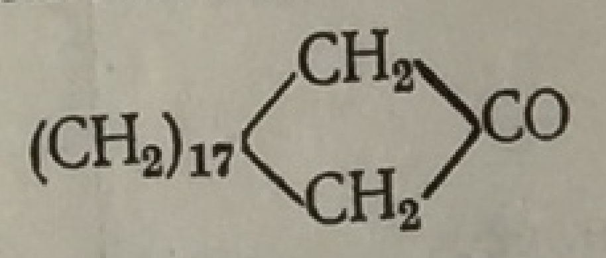
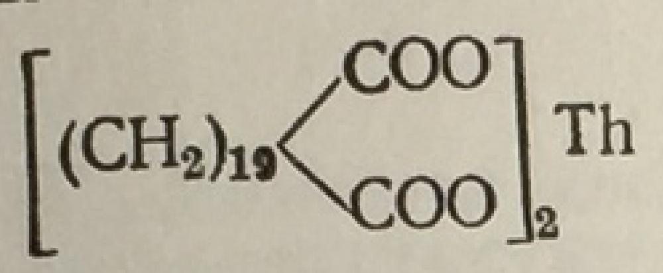
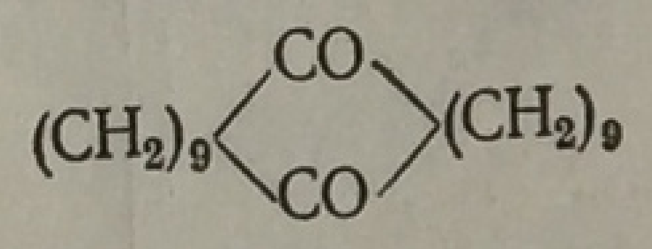
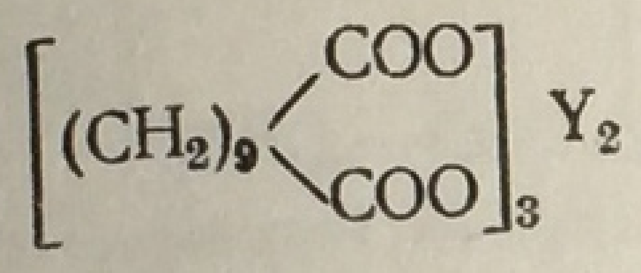
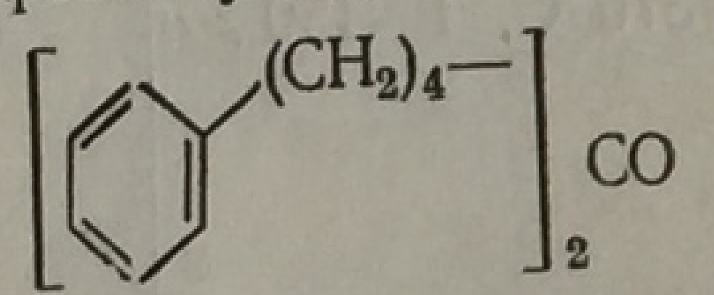
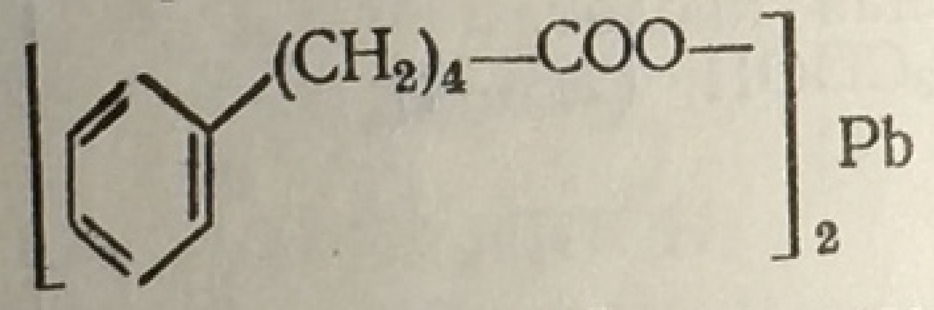
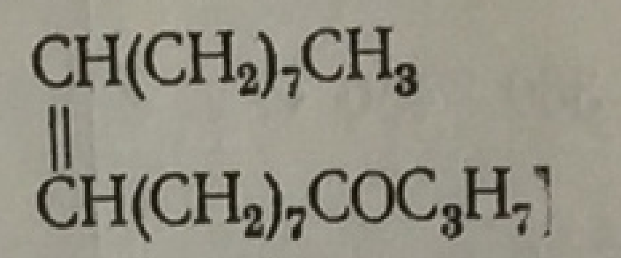
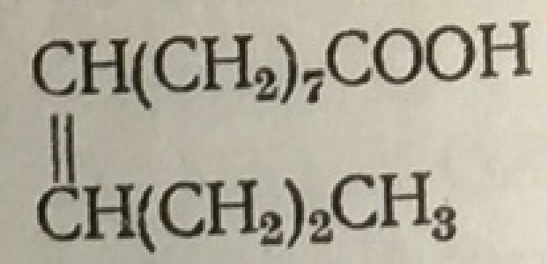
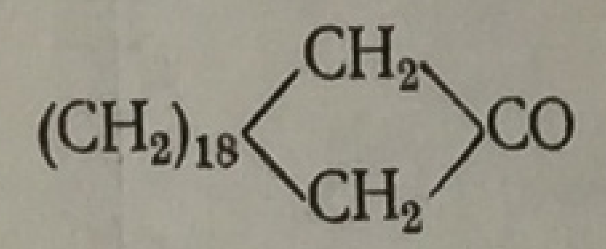
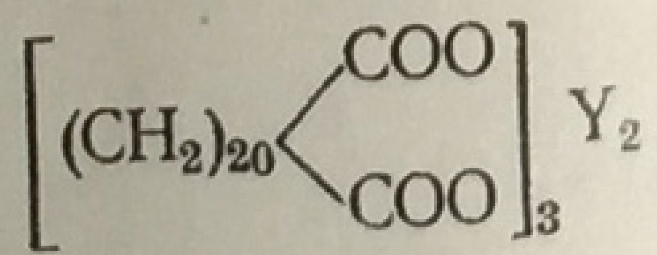
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_{18}H_{36}O$	Метилгексадецилкетон $CH_3(CH_2)_{15}COCH_3$	Ва-соль маргариновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{15}COO]_2Ba$ (1) Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	61	*159*
$C_{18}H_{32}O_2$	Циклооктадекан-1,10-дион 	Th-соль себациновой кислоты  —	300—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная ретортa, соль предварительно высушена	—	*227*
C_{19}					
$C_{19}H_{22}O$	Ди-(фенилпропил)-кетон $(C_6H_5CH_2CH_2CH_2)_2CO$	Pb-соль фенилмасляной кислоты $[C_6H_5CH_2CH_2CH_2COO]_2Pb$ —	290 °C, в расплаве	43,4	*170*
$C_{19}H_{28}O$	6,6′-*м*-Фенилендигексилкетон 	Се-соль *м*-фенилендиэнантовой кислоты 	400—450 °C	2	*221, 233*
$C_{19}H_{36}O$	Циклононадеканон 	Th-соль октадекан-1,18-дикарбоновой кислоты  —	300—400 °C, вакуум	2,5	*209*
»	Метилгептадеценилкетон  $CH(CH_2)_7CH_3{=}CH(CH_2)_7COCH_3$	Олеиновая кислота  $CH(CH_2)_7CH_3{=}CH(CH_2)_7COOH$ (1) Уксусная кислота CH_3COOH (2,5—4)	MgO, 320—370 °C, 1—150 *мм рт. ст.*	60	*99*
$C_{19}H_{38}O$	Метилгептадецилкетон  $CH_3(CH_2)_{16}COCH_3$	Ва-соль стеариновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Ba$ (1) Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	40—60	*159, 317*
»	Ди-*н*-нонилкетон $[CH_3(CH_2)_8]_2CO$	Каприновая кислота $CH_3(CH_2)_8COOH$ —	GeO_2/пемза, 360—450 °C	34	*42*
$C_{19}H_{24}O_2$	Метиловый эфир *dl*-эстрона 	Pb-соль 3-метокси-D-гомомаррианововой кислоты  —	$PbCO_3$, 305 °C, 0,5 *мм рт. ст.*	57	*225, 226*

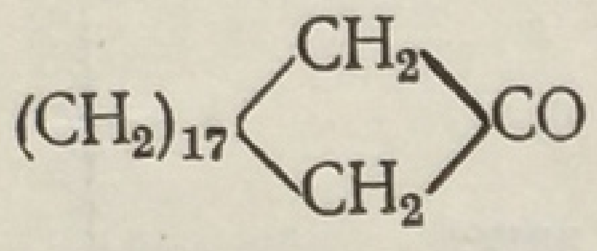
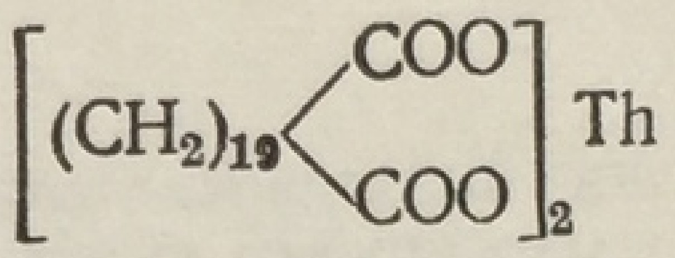
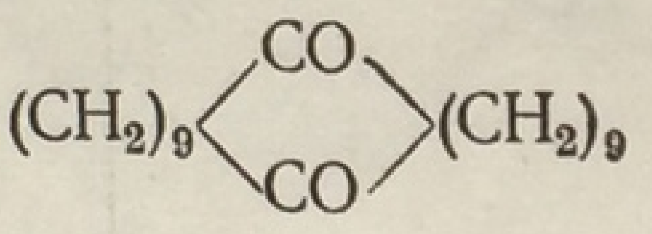
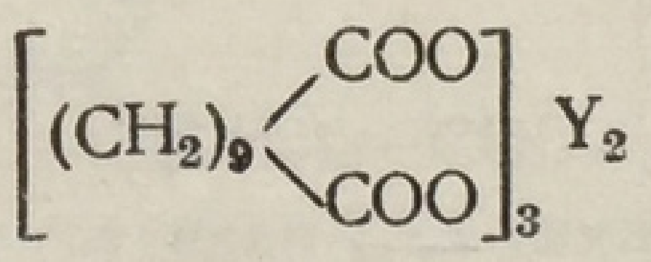
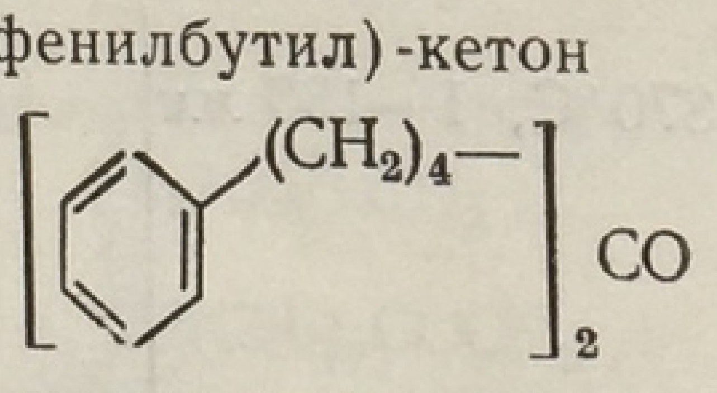
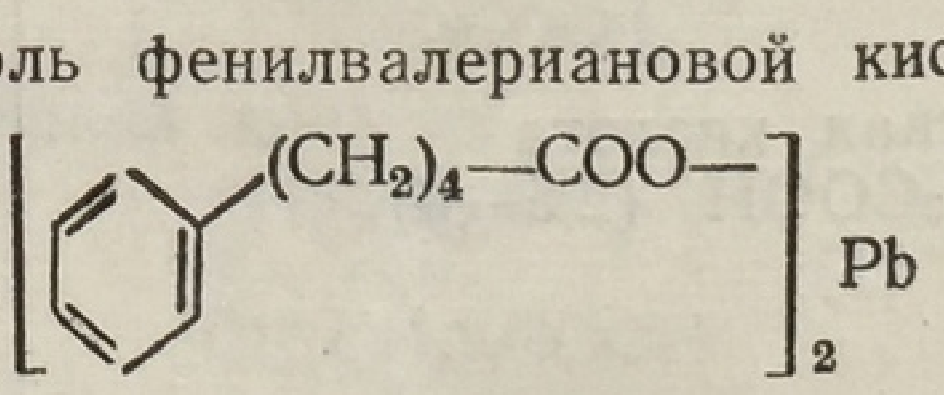
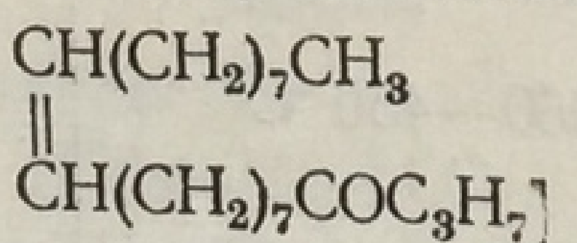
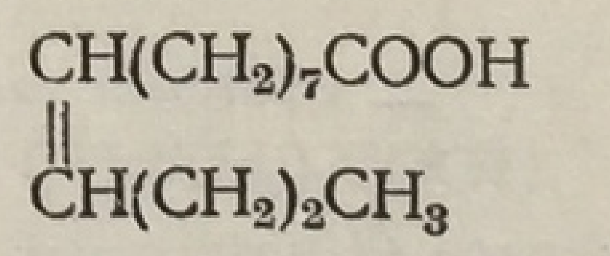
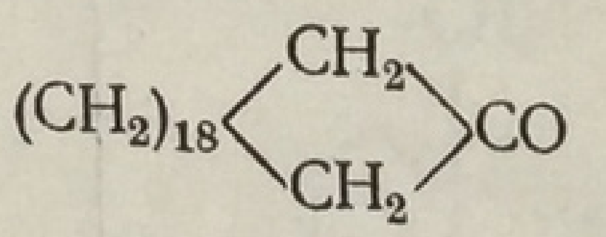
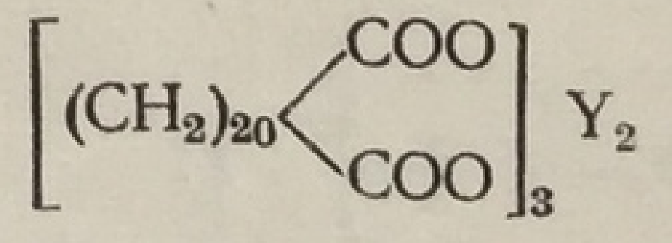
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{18}H_{36}O$	Метилгексадецилкетон $CH_3(CH_2)_{15}COCH_3$	Ва-соль маргариновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{15}COO]_2Ba$ (1)
$C_{18}H_{32}O_2$	Циклооктадекан-1,10-дион 	Th-соль себациновой кислоты 
C_{19}		
$C_{19}H_{22}O$	Ди-(фенилпропил)-кетон $(C_6H_5CH_2CH_2CH_2)_2CO$	Pb-соль фенилмасляной кислоты $[C_6H_5CH_2CH_2CH_2COO]_2Pb$
$C_{19}H_{28}O$	6,6′-*м*-Фенилендигексилкетон 	Се-соль *м*-фенилендиэнантовой кислоты 
$C_{19}H_{36}O$	Циклононадеканон 	Th-соль октадекан-1,18-дикарбоновой кислоты 
»	Метилгептадеценилкетон  $\begin{array}{l}CH(CH_2)_7CH_3\\ \|\\ CH(CH_2)_7COCH_3\end{array}$	Олеиновая кислота  $\begin{array}{l}CH(CH_2)_7CH_3\\ \|\\ CH(CH_2)_7COOH\end{array}$ (1)
$C_{19}H_{38}O$	Метилгептадецилкетон  $\begin{array}{l}CH_3(CH_2)_{16}\\ \quad\|\\ \quad COCH_3\end{array}$	Ва-соль стеариновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Ba$ (1)
»	Ди-*н*-нонилкетон $[CH_3(CH_2)_8]_2CO$	Каприновая кислота $CH_3(CH_2)_8COOH$
$C_{19}H_{24}O_2$	Метиловый эфир *dl*-эстрона 	Pb-соль 3-метокси-D-гомомарриановой кислоты 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	61	*159*
—	300—500 °C, 12—18 *мм рт. ст.*, медная реторта, соль предварительно высушена	—	*227*
—	290 °C, в расплаве	43,4	*170*
—	400—450 °C	2	*221*, *233*
—	300—400 °C, вакуум	2,5	*209*
Уксусная кислота CH_3COOH (2,5—4)	MgO, 320—370 °C, 1—150 *мм рт. ст.*	60	*99*
Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	40—60	*159*, *317*
—	GeO_2/пемза, 360—450 °C	34	*42*
—	$PbCO_3$, 305 °C, 0,5 *мм рт. ст.*	57	*225*, *226*

Продолжение

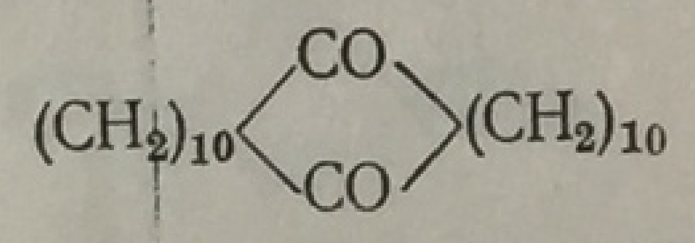
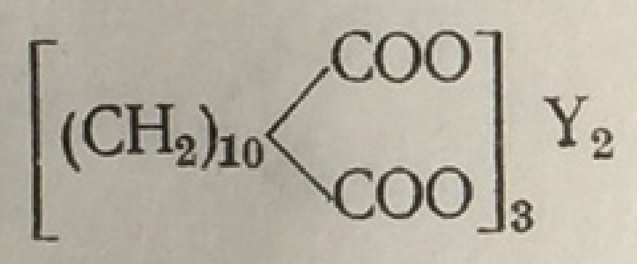
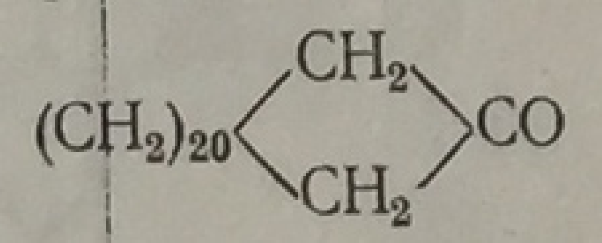
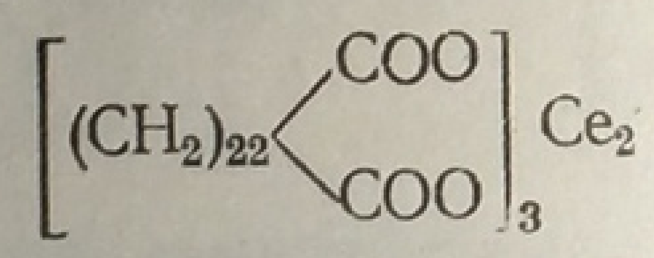
Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
....					
C_{20}					
$C_{20}H_{32}O$	Фенилтридецилкетон $C_6H_5COC_{13}H_{27}$	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1,0) Миристиновая кислота *н*-$C_{13}H_{27}COOH$ (0,5)	MnO, Al_2O_3, 330—450 °C	100	*59, 62*
$C_{20}H_{38}O$	Циклоэйкозанон 	Th-соль нондекан-1,19-дикарбоновой кислоты  —	300—400 °C, вакуум	—	*228*
$C_{20}H_{40}O$	Метилоктадецилкетон $CH_3(CH_2)_{17}COCH_3$	Ba-соль нонадекановой кислоты $[CH_3(CH_2)_{17}COO]_2Ba$ (1) Ba-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	59	*159*
$C_{20}H_{36}O_2$	Циклоэйкозан-1,11-дион 	Y-соль нонан-1,9-дикарбоновой кислоты  —	320—500 °C, 18 *мм рт. ст.*	1	*228*
....					
C_{21}					
....					
$C_{21}H_{26}O$	Ди-(фенилбутил)-кетон 	Pb-соль фенилвалериановой кислоты  —	280 °C, в расплаве	70,5	*170*
$C_{21}H_{38}O$	Диундециленилкетон $[CH_2{=}CH(CH_2)_8]_2CO$	Pb-соль ундециленовой кислоты $[CH_2{=}CH(CH_2)_9COO]_2Pb$ —	300 °C, в расплаве	40	*170*
$C_{21}H_{40}O$	Гептадециленпропилкетон  $\begin{array}{l}CH(CH_2)_7CH_3\\ \Vert\\ CH(CH_2)_7COC_3H_7\end{array}$	Олеиновая кислота  $\begin{array}{l}CH(CH_2)_7COOH\\ \Vert\\ CH(CH_2)_2CH_3\end{array}$ (1) Масляная кислота C_3H_7COOH (1)	Fe, Co, Ni, Cu, окислы Al, Th, Mn, Ca, Ba, Sr, Ti, 400 °C, 50 *мм рт. ст.*	—	*109*
»	Генэйкозанон 	Y-соль эйкозан-1,20-дикарбоновой кислоты  —	350—400 °C, вакуум	3,8	*209*

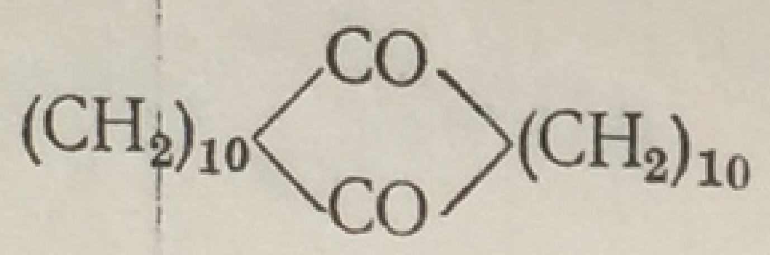
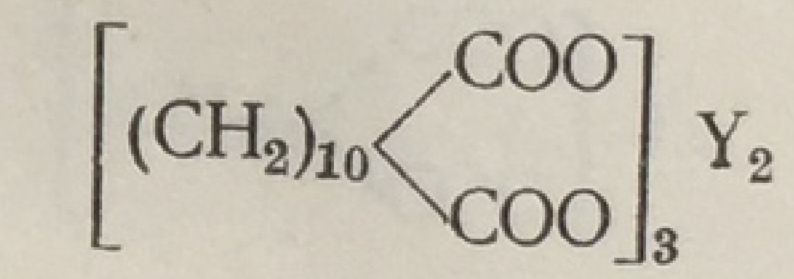
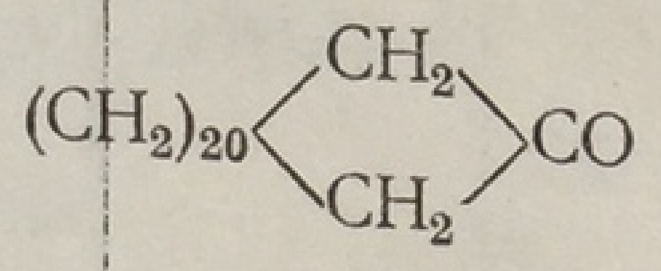
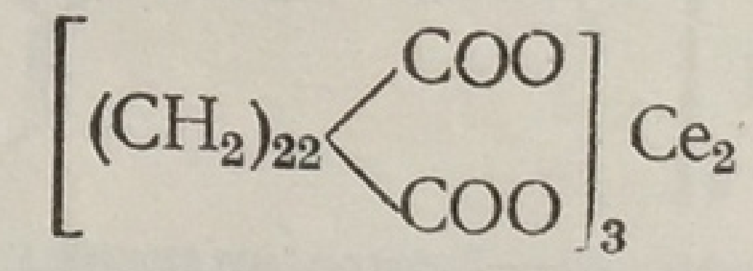
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
C_{20}		
$C_{20}H_{32}O$	Фенилтридецилкетон $C_6H_5COC_{13}H_{27}$	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1,0)
$C_{20}H_{38}O$	Циклоэйкозанон 	Th-соль нондекан-1,19-дикарбоновой кислоты 
$C_{20}H_{40}O$	Метилоктадецилкетон $CH_3(CH_2)_{17}COCH_3$	Ba-соль нонадекановой кислоты $[CH_3(CH_2)_{17}COO]_2Ba$ (1)
$C_{20}H_{36}O_2$	Циклоэйкозан-1,11-дион 	Y-соль нонан-1,9-дикарбоновой кислоты 
C_{21}		
$C_{21}H_{26}O$	Ди-(фенилбутил)-кетон 	Pb-соль фенилвалериановой кислоты 
$C_{21}H_{38}O$	Диундециленилкетон $[CH_2{=}CH(CH_2)_8]_2CO$	Pb-соль ундециленовой кислоты $[CH_2{=}CH(CH_2)_9COO]_2Pb$
$C_{21}H_{40}O$	Гептадециленпропилкетон  $\begin{array}{l}CH(CH_2)_7CH_3\\ \parallel\\ CH(CH_2)_7COC_3H_7\end{array}$	Олеиновая кислота  $\begin{array}{l}CH(CH_2)_7COOH\\ \parallel\\ CH(CH_2)_2CH_3\end{array}$ (1)
»	Генэйкозанон 	Y-соль эйкозан-1,20-дикарбоновой кислоты 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
Миристиновая кислота *н*-$C_{13}H_{27}COOH$ (0,5)	MnO, Al_2O_3, 330—450 °C	100	*59, 62*
—	300—400 °C, вакуум	—	*228*
Ba-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	59	*159*
—	320—500 °C, 18 *мм рт. ст.*	1	*228*
—	280 °C, в расплаве	70,5	*170*
—	300 °C, в расплаве	40	*170*
Масляная кислота C_3H_7COOH (1)	Fe, Co, Ni, Cu, окислы Al, Th, Mn, Ca, Ba, Sr, Ti, 400 °C, 50 *мм рт. ст.*	—	*109*
—	350—400 °C, вакуум	3,8	*209*

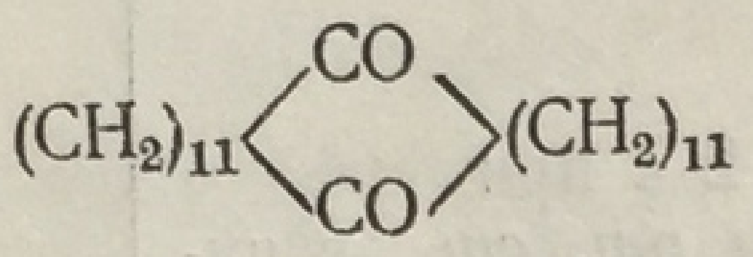
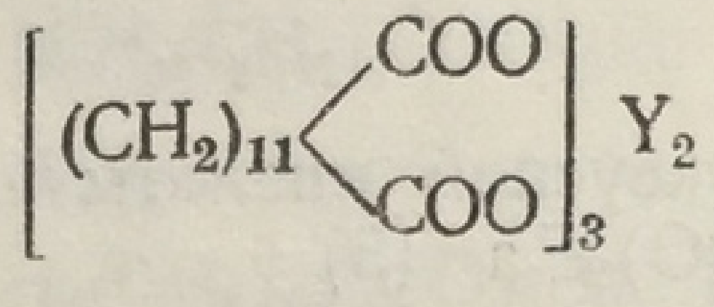
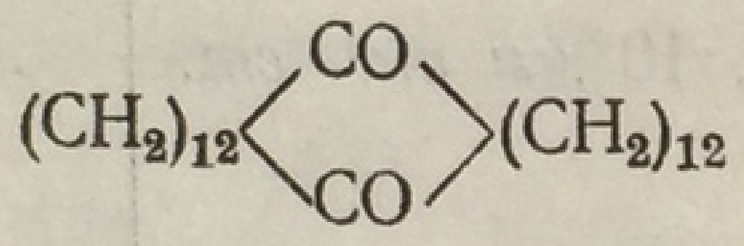
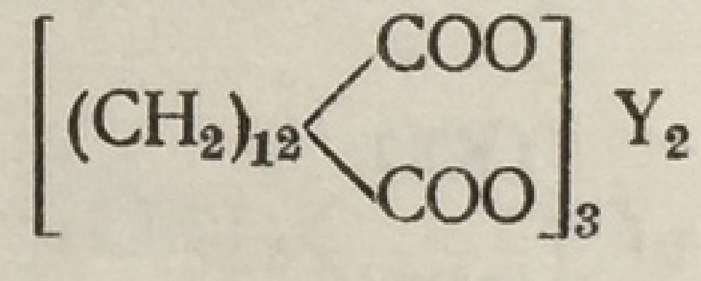
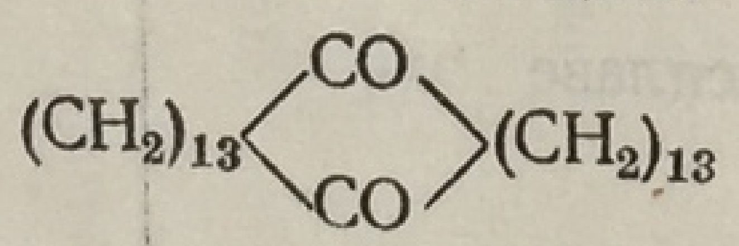
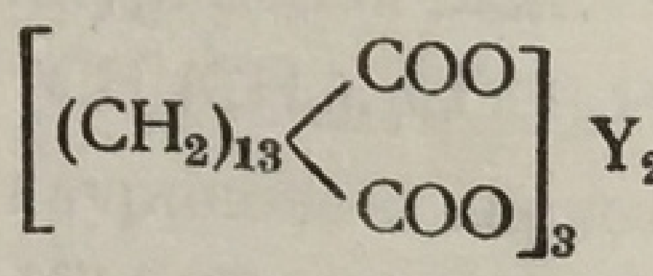
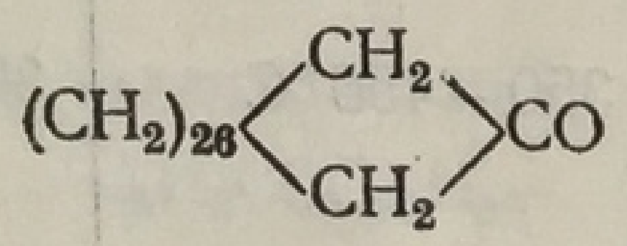
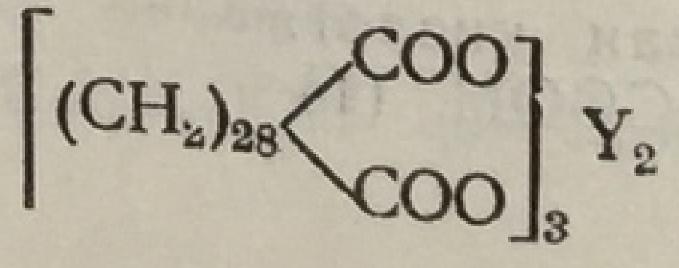
Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула				
$C_{21}H_{42}O$	Дидецилкетон $[CH_3(CH_2)_9]_2CO$	Pb-соль ундекановой кислоты $[CH_3(CH_2)_9COO]_2Pb$ —	298 °C, в расплаве	78,7	*170*
»	Метилнонадецилкетон $CH_3(CH_2)_{18}COCH_3$	Ва-соль эйкозановой кислоты $[CH_3(CH_2)_{18}COO]_2Ba$ (1) Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5–2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	67	*159*
»	*н*-Пропилгептадецилкетон $CH_3(CH_2)_{16}COC_3H_7$	Стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ (1) *н*-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH (1)	Al_2O_3, 350 °C	30	*59*
C_{22}					
$C_{22}H_{44}O$	Метилэйкозилкетон $CH_3(CH_2)_{19}COCH_3$	Ва-соль генэйкозановой кислоты $[CH_3(CH_2)_{19}COO]_2Ba$ (1) Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3,5)	Нагревание 2 *ч* при 0,5–2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	—	*160*
$C_{22}H_{40}O_2$	Циклодокозандион-1,12 	Y-соль декан-1,10-дикарбоновой кислоты  —	300—450 °C, 10 *мм рт. ст.*	1	*228*
C_{23}					
$C_{23}H_{44}O$	Циклотрикозанон 	Се-соль докозан-1,22-дикарбоновой кислоты  —	500 °C, 10 *мм рт. ст.*	2	*214*
$C_{23}H_{46}O$	Диундецилкетон $[CH_3(CH_2)_{10}]_2CO$	Лауриновая кислота $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ —	GeO_2/пемза, Al_2O_3, в железном сосуде, 270—450 °C	44—100	*30*, *42*, *59*
»	То же	Pb-соль лауриновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2Pb$ —	302 °C, в расплаве	80	*170*
»	»	Ва-соль лауриновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2Ba$ —	Натронная известь, 10—15 *мм рт. ст.*	—	*313*
C_{24}					
$C_{24}H_{30}O$	Фенилоктадецилкетон $C_6H_5COC_{17}H_{35}$	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1—2,3) Стеариновая кислота *н*-$C_{17}H_{35}COOH$ (1)	Al_2O_3, MnO, 350—450 °C	30—100	*59*, *62*

Полученное соединение		Исходные вещества, названи (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{21}H_{42}O$	Дидецилкетон $[CH_3(CH_2)_9]_2CO$	Pb-соль ундекановой кислоты $[CH_3(CH_2)_9COO]_2Pb$
»	Метилнонадецилкетон $CH_3(CH_2)_{18}COCH_3$	Ba-соль эйкозановой кислоты $[CH_3(CH_2)_{18}COO]_2Ba$ (1)
»	*н*-Пропилгептадецилкетон $CH_3(CH_2)_{16}COC_3H_7$	Стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ (1)
C_{22}		
$C_{22}H_{44}O$	Метилэйкозилкетон $CH_3(CH_2)_{19}COCH_3$	Ba-соль генэйкозановой кислоты $[CH_3(CH_2)_{19}COO]_2Ba$ (1)
$C_{22}H_{40}O_2$	Циклодокозандион-1,12 	Y-соль декан-1,10-дикарбоновой кислоты 
C_{23}		
$C_{23}H_{44}O$	Циклотрикозанон 	Ce-соль докозан-1,22-дикарбоновой кислоты 
$C_{23}H_{46}O$	Диундецилкетон $[CH_3(CH_2)_{10}]_2CO$	Лауриновая кислота $CH_3(CH_2)_{10}COOH$
»	То же	Pb-соль лауриновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2Pb$
»	»	Ba-соль лауриновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2Ba$
C_{24}		
$C_{24}H_{30}O$	Фенилоктадецилкетон $C_6H_5COC_{17}H_{35}$	Бензойная кислота C_6H_5COOH (1—2,3)

Продолжение

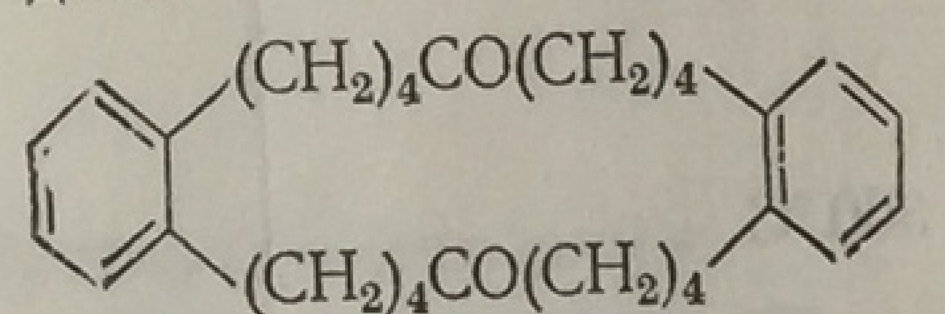
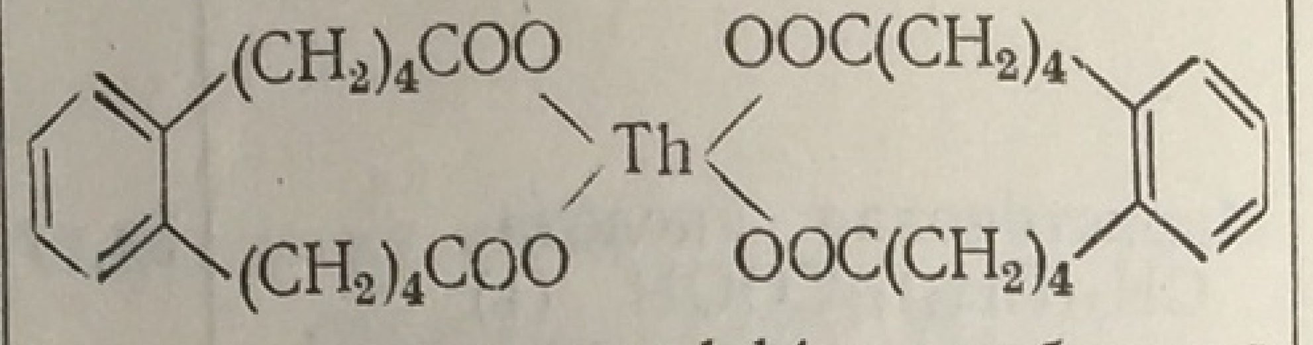
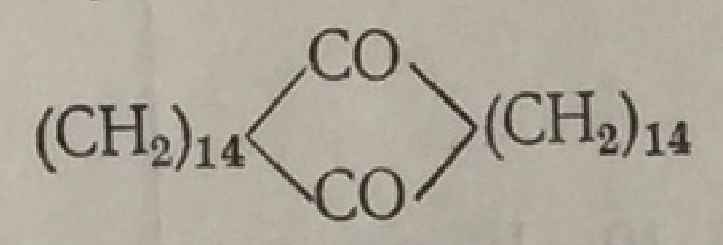
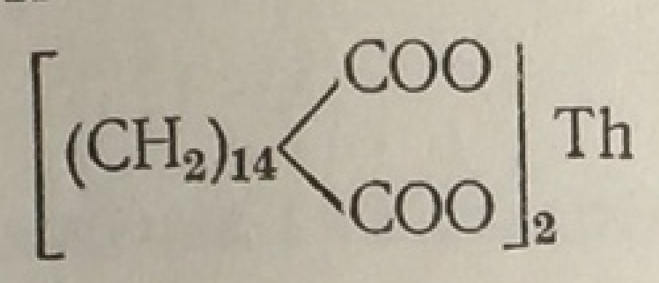
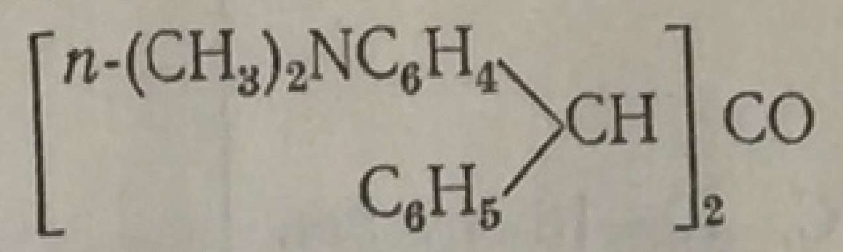
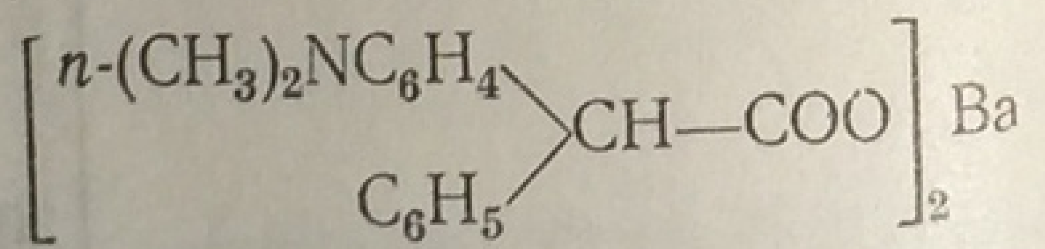
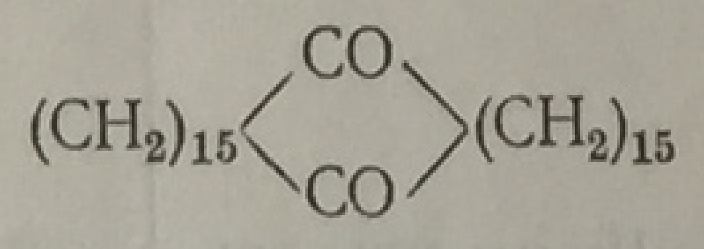
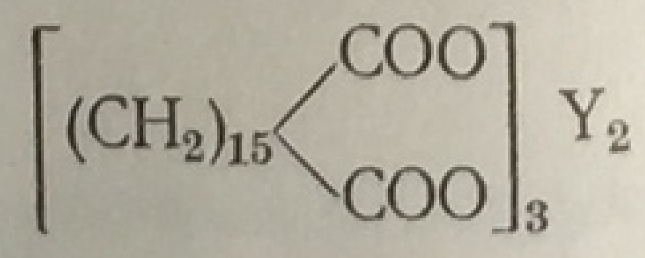
и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	298 °C, в расплаве	78,7	*170*
Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3)	Нагревание 2 *ч* при 0,5–2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	67	*159*
н-Масляная кислота *н*-C_3H_7COOH (1)	Al_2O_3, 350 °C	30	*59*
Ва-соль уксусной кислоты $(CH_3COO)_2Ba$ (3,5)	Нагревание 2 *ч* при 0,5—2 *мм рт. ст.*, в чугунном сосуде	—	*160*
—	300—450 °C, 10 *мм рт. ст.*	1	*228*
—	500 °C, 10 *мм рт. ст.*	2	*214*
—	GeO_2/пемза, Al_2O_3, в железном сосуде, 270–450 °C	44—100	*30, 42, 59*
—	302 °C, в расплаве	80	*170*
—	Натронная известь, 10—15 *мм рт. ст.*	—	*313*
Стеариновая кислота *н*-$C_{17}H_{35}COOH$ (1)	Al_2O_3, MnO, 350—450 °C	30—100	*59, 62*

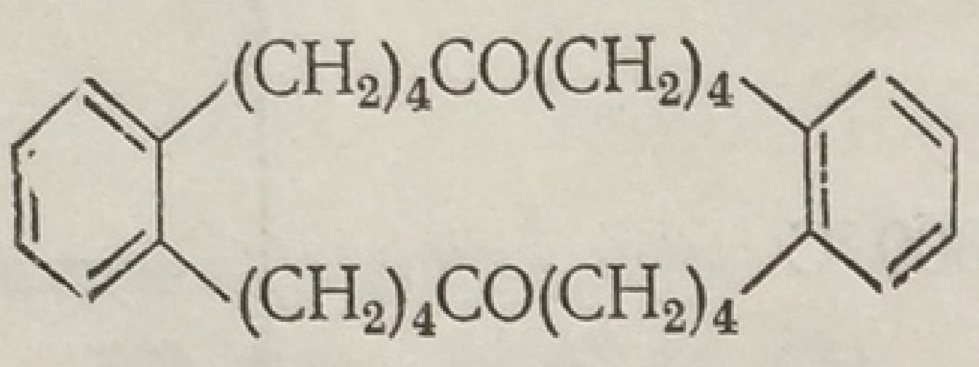
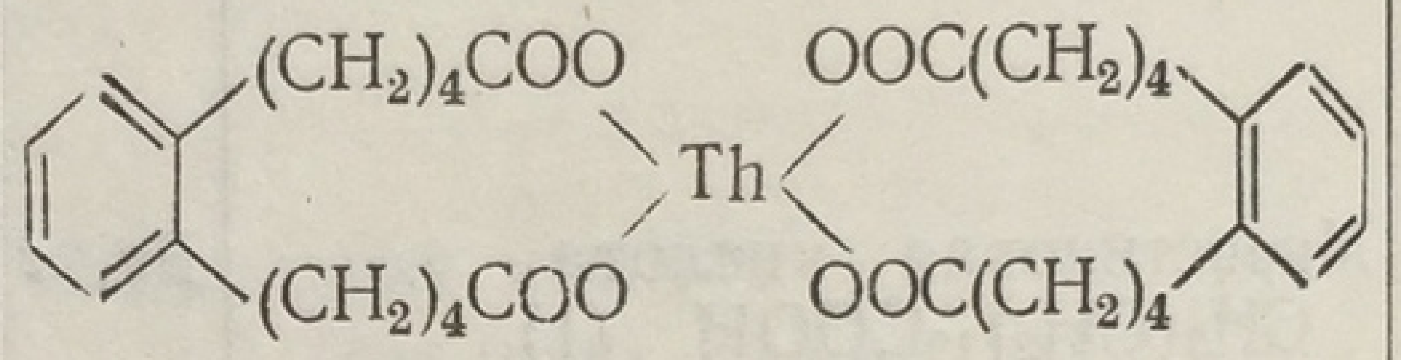
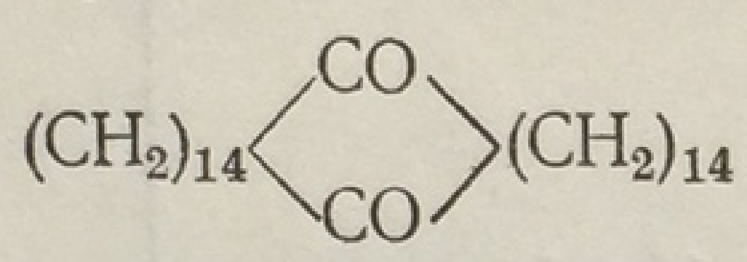
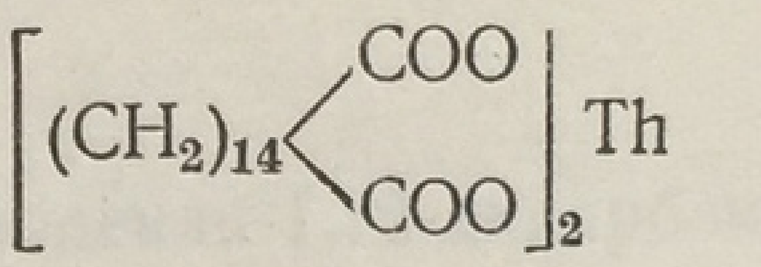
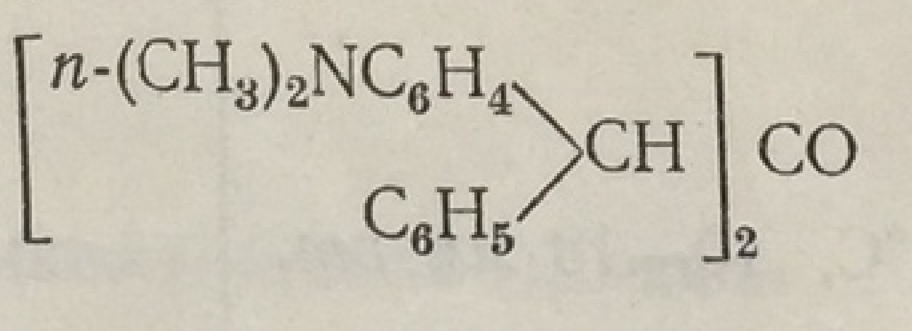
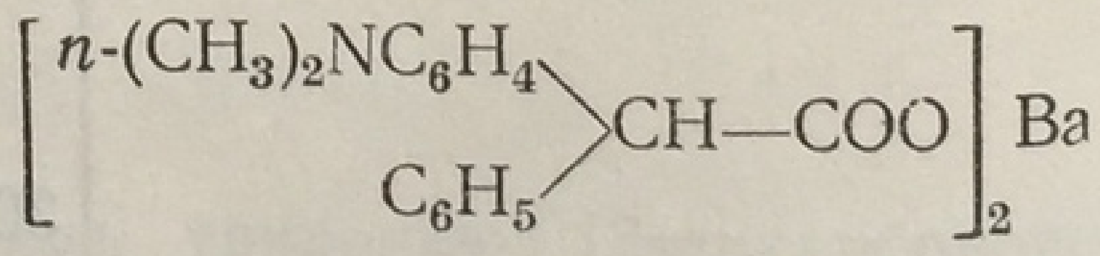
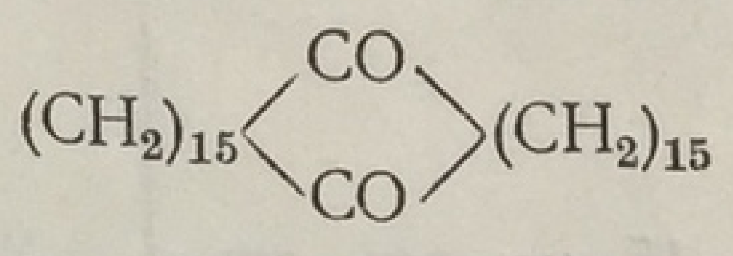
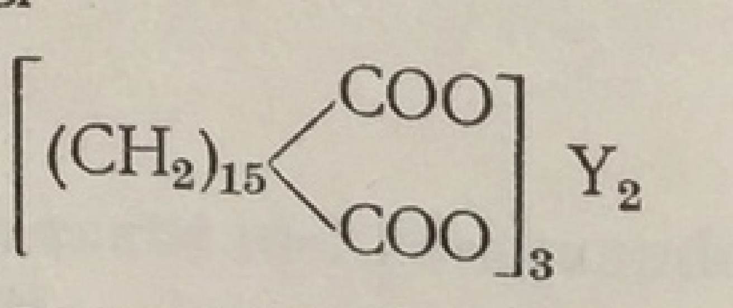
Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
$C_{24}H_{44}O_2$	Циклотетракозан-1,13-дион 	Y-соль брассиловой кислоты 
C_{25}		
$C_{25}H_{50}O$	Тридецилундецилкетон $CH_3(CH_2)_{12}CO(CH_2)_{10}CH_3$	Лауриновая кислота $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ (1)
C_{26}		
$C_{26}H_{48}O_2$	Циклогексакозан-1,14-дион 	Y-соль додекан-1,12-дикарбоновой кислоты 
C_{27}		
$C_{27}H_{54}O$	Дитридецилкетон, миристон $[CH_3(CH_2)_{12}]_2CO$	Миристиновая кислота $CH_3(CH_2)_{12}COOH$
»	То же	Ва-соль миристиновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{12}COO]_2Ba$
C_{28}		
$C_{28}H_{52}O_2$	Циклооктакозан-1,15-дион 	Y-соль тридекан-1,13-дикарбоновой кислоты 
C_{29}		
$C_{29}H_{56}O$	Циклононакозанон 	Y-соль октакозан-1,28-дикарбоновой кислоты 

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	300—500 °C, 10—18 *мм рт. ст.*	—	*230*
Миристиновая кислота $CH_3(CH_2)_{12}COOH$ (1)	Fe, $t > 300$ °C	—	*294*
—	300—500 °C, 10—18 *мм рт. ст.*	—	*230*
—	В железном сосуде, 285 °C, нагревание 3 *ч*	100	*30*
—	Натронная известь, 10—15 *мм рт. ст.*	—	*313*
—	300—500 °C, 10—18 *мм рт. ст.*	—	*230*
—	300—470 °C, 15 *мм рт. ст.*	2—3	*209*

Продолжение

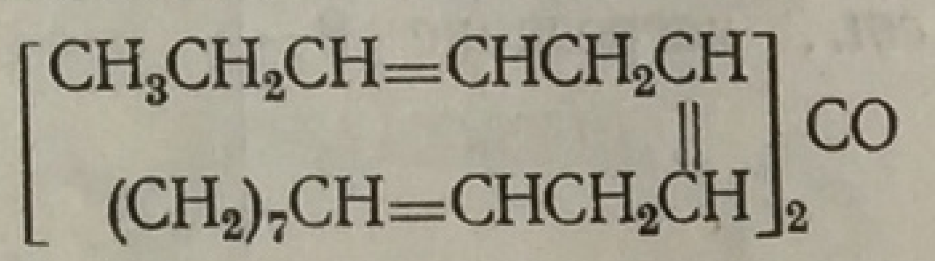
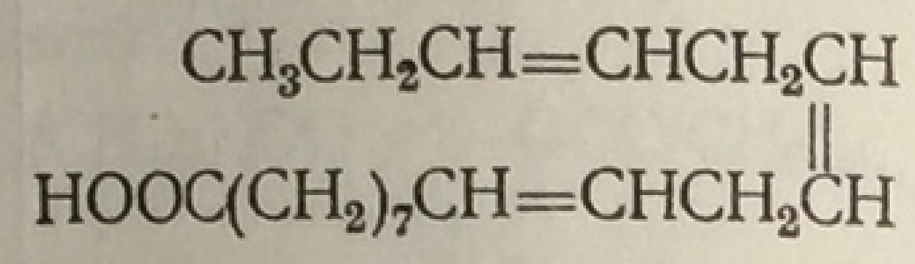
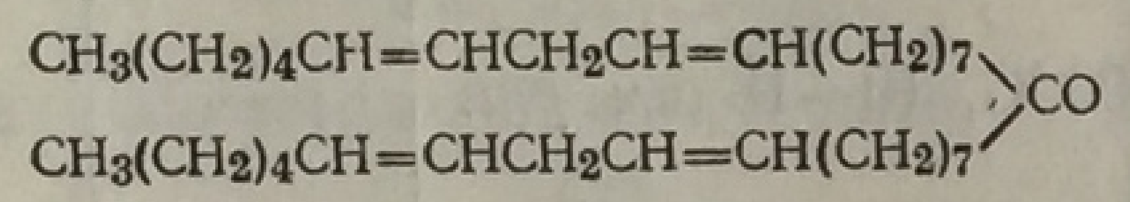
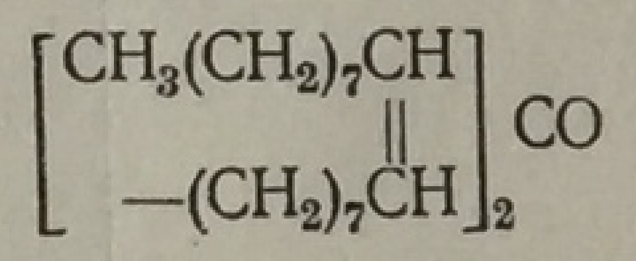
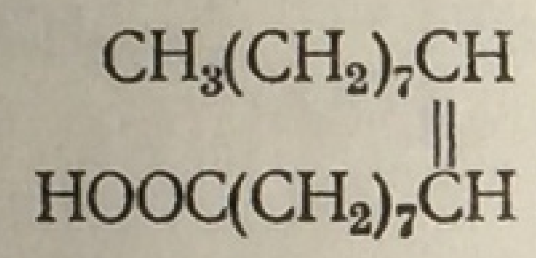
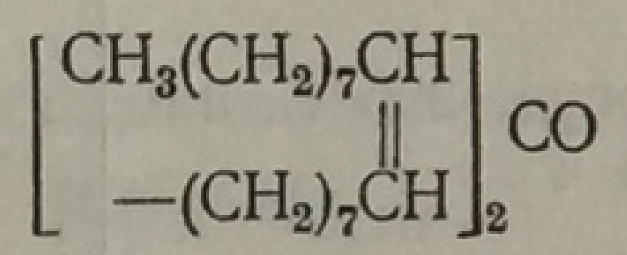
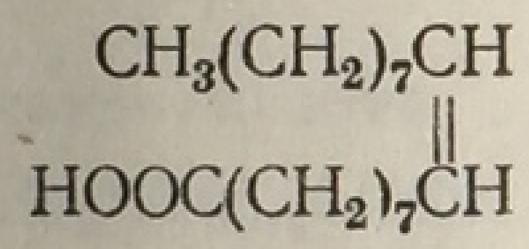
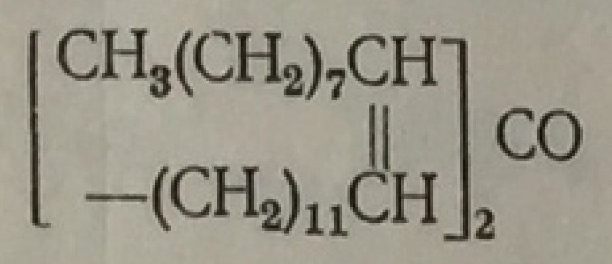
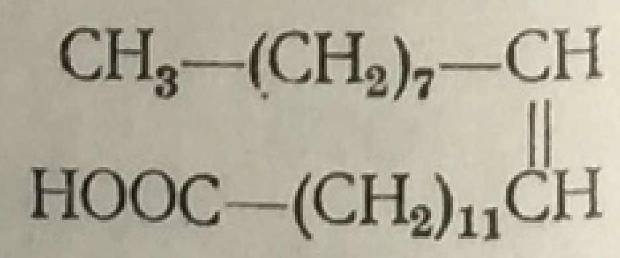
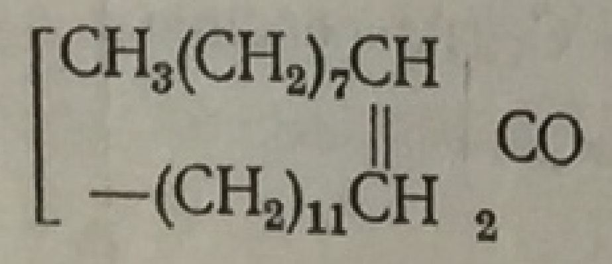
Полученное соединение		Исходные вещества, назвачие и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула					
C_{30}						
$C_{30}H_{40}O_2$	*симм*-Дибензоциклодокозандион 	Th-соль *o*-фенилендивалерьяновой кислоты 	—	160—400 °C, 0,008—0,009 *мм рт. ст.*, нагревание 8—10 *ч*	0,2	*359*
$C_{30}H_{56}O_2$	Циклотриаконтан-1,16-дион 	Th-соль тетрадекан-1,14-дикарбоновой кислоты 	—	300—500 °C, 10—18 *мм рт. ст.*	—	*227*
C_{31}						
$C_{31}H_{62}O$	Дипентадецилкетон, пальмитон $[CH_3(CH_2)_{14}]_2CO$	Пальмитиновая кислота $CH_3(CH_2)_{14}COOH$	—	Железный сосуд, 295 °C, нагревание 3 *ч*	100	*30*
»	То же	Ba-соль пальмитиновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{14}COO]_2Ba$	—	Натронная известь, 10—15 *мм рт. ст.*	—	*313*
»	»	Ca-соль пальмитиновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{14}COO]_2Ca$	—	580 °C	24	*172*
$C_{31}H_{32}ON_2$	Ди-*n*-диметиламинобензгидрилкетон 	Ba-соль *n*-диметиламинодифенилуксусной кислоты 	—	Соль высушена при 150—160 °C, разложение при 1 *мм рт. ст.*	—	*314*
C_{32}						
$C_{32}H_{60}O_2$	Циклодотриаконтан-1,16-дион 	Y-соль пентадекан-1,15-дикарбоновой кислоты 	—	300—500 °C, 10—18 *мм рт. ст.*	—	*230*
$C_{32}H_{62}O_2$	Дотриаконтандион-12,21 $CH_3(CH_2)_{10}CO(CH_2)_8CO(CH_2)_{10}CH_3$	Себациновая кислота $HOOC(CH_2)_8COOH$ (1)	Лауриновая кислота $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ (0,33)	Fe, 380—400 °C, нагревание 3 *ч*	—	*128*

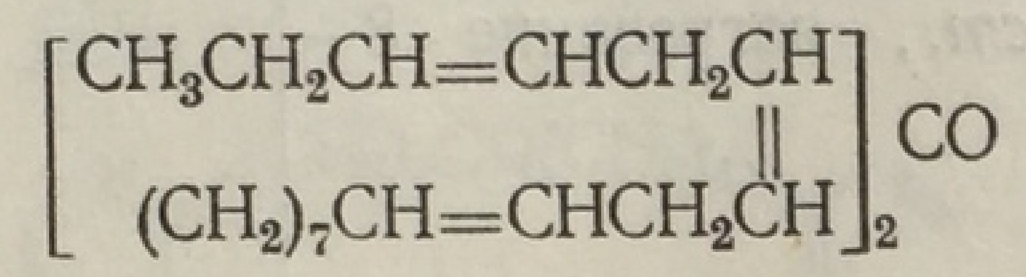
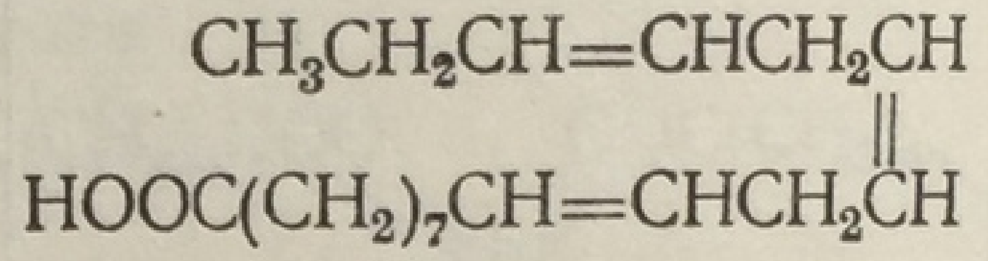
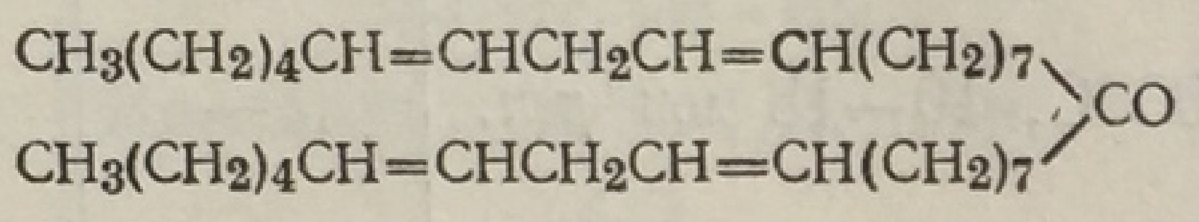
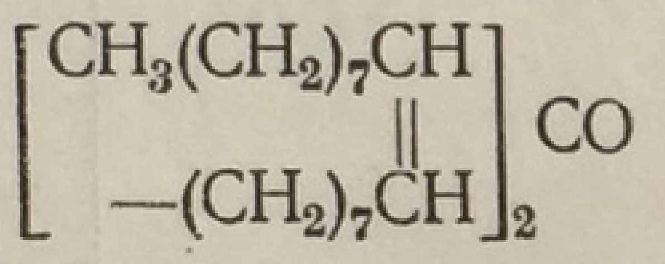
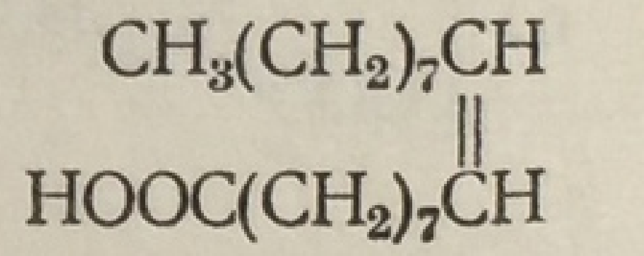
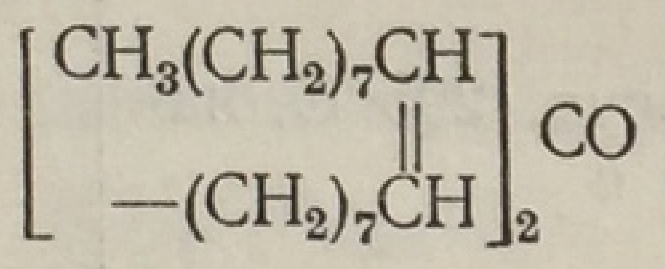
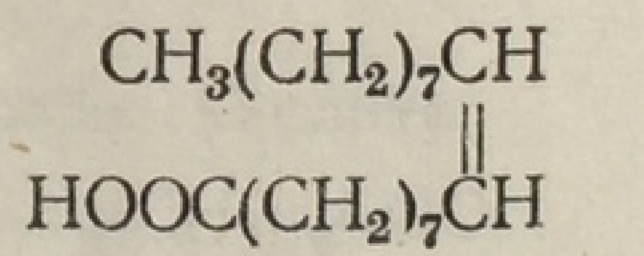
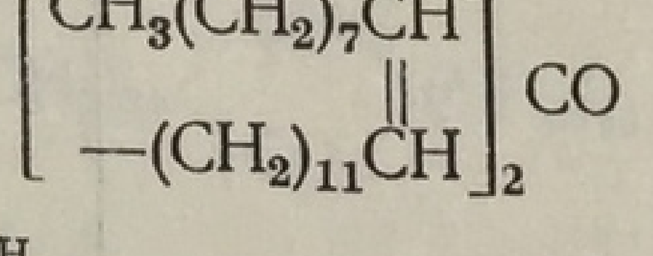
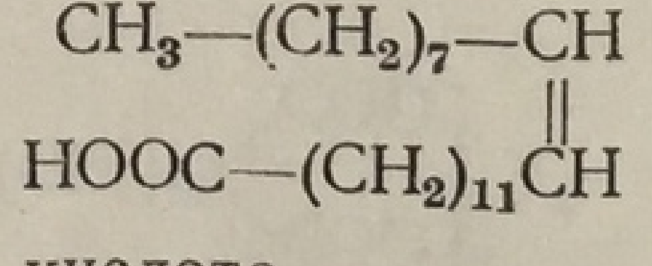
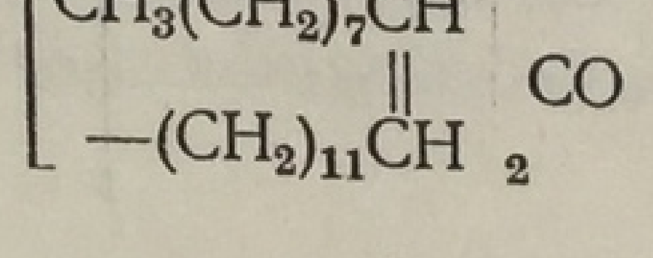
	Полученное соединение	Исходные вещества, назвачие (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
C_{30}		
$C_{30}H_{40}O_2$	*симм*-Дибензоциклодокозандион 	Th-соль *о*-фенилендивалерьяновой кислоты 
$C_{30}H_{56}O_2$	Циклотриаконтан-1,16-дион  $(CH_2)_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}(CH_2)_{14}$	Th-соль тетрадекан-1,14-дикарбоновой кислоты  $\left[(CH_2)_{14}\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right]_2Th$
C_{31}		
$C_{31}H_{62}O$	Дипентадецилкетон, пальмитон $[CH_3(CH_2)_{14}]_2CO$	Пальмитиновая кислота $CH_3(CH_2)_{14}COOH$
»	То же	Ва-соль пальмитиновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{14}COO]_2Ba$
»	»	Са-соль пальмитиновой кислоты $[CH_8(CH_2)_{14}COO]_2Ca$
$C_{31}H_{32}ON_2$	Ди-*п*-диметиламинобензгидрилкетон  $\left[\begin{matrix}п\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4\\C_6H_5\end{matrix}CH\right]_2CO$	Ва-соль *п*-диметиламинодифенилуксусной кислоты  $\left[\begin{matrix}п\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4\\C_6H_5\end{matrix}CH—COO\right]_2Ba$
C_{32}		
$C_{32}H_{60}O_2$	Циклодотриаконтан-1,16-дион  $(CH_2)_{15}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}(CH_2)_{15}$	Y-соль пентадекан-1,15-дикарбоновой кислоты  $\left[(CH_2)_{15}\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right]_3Y_2$
$C_{32}H_{62}O_2$	Дотриаконтандион-12,21 $CH_3(CH_2)_{10}CO(CH_2)_8CO(CH_2)_{10}CH_3$	Себациновая кислота $HOOC(CH_2)_8COOH$ (1)

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	160—400 °C, 0,008—0,009 *мм рт. ст.*, нагревание 8—10 *ч*	0,2	*359*
—	300—500 °C, 10—18 *мм рт. ст.*	—	*227*
—	Железный сосуд, 295 °C, нагревание 3 *ч*	100	*30*
—	Натронная известь, 10—15 *мм рт. ст.*	—	*313*
—	580 °C	24	*172*
—	Соль высушена при 150—160 °C, разложение при 1 *мм рт. ст.*	—	*314*
—	300—500 °C, 10—18 *мм рт. ст.*	—	*230*
Лауриновая кислота $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ (0,33)	Fe, 380—400 °C, нагревание 3 *ч*	—	*128*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула					
C_{35}						
$C_{35}H_{58}O$	Линолеон  $\left[\begin{array}{r}CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH\\ \parallel\\ (CH_2)_7CH{=}CHCH_2CH\end{array}\right]_2CO$	Линоленовая кислота  $\begin{array}{r}CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH\\ \parallel\\ HOOC(CH_2)_7CH{=}CHCH_2CH\end{array}$	—	Fe (0,25 *моль*), 305—320 °C, 3,8—4,5 *ат*	—	*95*
$C_{35}H_{62}O$	Линеон  $\begin{array}{l}CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7\\ CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7\end{array}\!\!>CO$	Линолевая кислота $CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	—	То же	—	*95*
$C_{35}H_{66}O$	Олеон  $\left[\begin{array}{r}CH_3(CH_2)_7CH\\ \parallel\\ -(CH_2)_7CH\end{array}\right]_2CO$	Олеиновая кислота  $\begin{array}{r}CH_3(CH_2)_7CH\\ \parallel\\ HOOC(CH_2)_7CH\end{array}$	—	Fe (0,25), 340 °C, 3,8—4,5 *ат*, нагревание 2 *ч*	10	*94*, *95*, *109*
»	Элаидон  $\left[\begin{array}{r}CH_3(CH_2)_7CH\\ \parallel\\ -(CH_2)_7CH\end{array}\right]_2CO$	Элаидоновая кислота  $\begin{array}{r}CH_3(CH_2)_7CH\\ \parallel\\ HOOC(CH_2)_7CH\end{array}$	—	Fe (0,25), 350 °C, нагревание 2 *ч*	15	*94*
$C_{35}H_{70}O$	Дигептадецилкетон, стеарон $[CH_3(CH_2)_{16}]_2CO$	Стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$	—	Железный сосуд, Fe, Al_2O_3, 295—365 °C, 1—100 *ат*, нагревание 2—4 *ч*	78—100	*30*, *69*, *88*, *94*
»	»	»	—	CdO, Fe_2O_3, TiO_2, ThO_2, SiO_2, CuO, ZnO, MnO/кизельгур, 300 °C, нагревание 6 *ч*	6—24	*30*
	»	Fe, Pb, Mg, Mn-соль стеариновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Fe$ (Pb, Mg, Mn)	—	290—340 °C, нагревание 1—10 *ч*	50—100	*161*, *162*, *165*, *170*, *177*
C_{43}						
$C_{43}H_{82}O$	Брассидон  $\left[\begin{array}{r}CH_3(CH_2)_7CH\\ \parallel\\ -(CH_2)_{11}CH\end{array}\right]_2CO$	Брассидиновая кислота  $\begin{array}{r}CH_3{-}(CH_2)_7{-}CH\\ \parallel\\ HOOC{-}(CH_2)_{11}CH\end{array}$	—	Fe (0,1 от веса кислоты), 320 °C, нагревание 2 *ч*	50	*94*
»	Эрукон  $\left[\begin{array}{r}CH_3(CH_2)_7CH\\ \parallel\\ -(CH_2)_{11}CH\end{array}\right]_2CO$	Эруковая кислота $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}COOH$	—	То же	—	*94*

Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
C_{35}		
$C_{35}H_{58}O$	Линолеон  $\left[\begin{array}{r} CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH \\ \| \\ (CH_2)_7CH{=}CHCH_2CH \end{array}\right]_2 CO$	Линоленовая кислота  $\begin{array}{r} CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH \\ \| \\ HOOC(CH_2)_7CH{=}CHCH_2CH \end{array}$
$C_{35}H_{62}O$	Линеон  $\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7 \\ CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7 \end{array}\!\!>\!CO$	Линолевая кислота $CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
$C_{35}H_{66}O$	Олеон  $\left[\begin{array}{r} CH_3(CH_2)_7CH \\ \| \\ -(CH_2)_7CH \end{array}\right]_2 CO$	Олеиновая кислота  $\begin{array}{r} CH_3(CH_2)_7CH \\ \| \\ HOOC(CH_2)_7CH \end{array}$
»	Элаидон  $\left[\begin{array}{r} CH_3(CH_2)_7CH \\ \| \\ -(CH_2)_7CH \end{array}\right]_2 CO$	Элаидоновая кислота  $\begin{array}{r} CH_3(CH_2)_7CH \\ \| \\ HOOC(CH_2)_7CH \end{array}$
$C_{35}H_{70}O$	Дигептадецилкетон, стеарон $[CH_3(CH_2)_{16}]_2CO$	Стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$
»	»	»
	»	Fe, Pb, Mg, Mn-соль стеариновой кислоты $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Fe$ (Pb, Mg, Mn)
C_{43}		
$C_{43}H_{82}O$	Брассидон  $\left[\begin{array}{r} CH_3(CH_2)_7CH \\ \| \\ -(CH_2)_{11}CH \end{array}\right]_2 CO$	Брассидиновая кислота  $\begin{array}{r} CH_3{-}(CH_2)_7{-}CH \\ \| \\ HOOC{-}(CH_2)_{11}CH \end{array}$
»	Эрукон  $\left[\begin{array}{r} CH_3(CH_2)_7CH \\ \| \\ -(CH_2)_{11}CH \end{array}\right]_2 CO$	Эруковая кислота $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}COOH$

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	Fe (0,25 *моль*), 305—320 °C, 3,8—4,5 *ат*	—	*95*
—	То же	—	*95*
—	Fe (0,25), 340 °C, 3,8—4,5 *ат*, нагревание 2 *ч*	10	*94*, *95*, *109*
—	Fe (0,25), 350 °C, нагревание 2 *ч*	15	*94*
—	Железный сосуд, Fe, Al_2O_3, 295—365 °C, 1—100 *ат*, нагревание 2—4 *ч*	78—100	*30*, *69*, *88*, *94*
—	CdO, Fe_2O_3, TiO_2, ThO_2, SiO_2, CuO, ZnO, MnO/кизельгур, 300 °C, нагревание 6 *ч*	6—24	*30*
—	290—340 °C, нагревание 1—10 *ч*	50—100	*161*, *162*, *165*, *170*, *177*
—	Fe (0,1 от веса кислоты), 320 °C, нагревание 2 *ч*	50	*94*
—	То же	—	*94*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества, название и структурная формула (в скобках молярные соотношения)		Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
суммарная формула	название и структурная формула					
C_{51}						
$C_{51}H_{102}O$	Дипентакозилкетон, церотон $[CH_3(CH_2)_{24}]_2CO$	Церотиновая кислота $CH_3(CH_2)_{24}COOH$	—	Fe (0,1 от веса кислоты), 360 °C, нагревание 3 *ч*	70	*94*
C_{55}						
$C_{55}H_{110}O$	Дигептакозилкетон, монтанон $[CH_3(CH_2)_{26}]_2CO$	Монтановая кислота $CH_3(CH_2)_{20}COOH$	—	Fe (0,1 от веса кислоты), 365 °C, нагревание 2 *ч*	50	*94*
C_{59}						
$C_{59}H_{118}O$	Динонакозилкетон, мелиссон $[CH_3(CH_2)_{28}]_2CO$	Мелиссиновая кислота $CH_3(CH_2)_{28}COOH$	—	Fe (0,1 от веса кислоты), 370 °C, нагревание 2 *ч*	47	*92*

Полученное соединение		Исходные вещества, название (в скобках молярные
суммарная формула	название и структурная формула	
C_{51}		
$C_{51}H_{102}O$	Дипентакозилкетон, церотон $[CH_3(CH_2)_{24}]_2CO$	Церотиновая кислота $CH_3(CH_2)_{24}COOH$
C_{55}		
$C_{55}H_{110}O$	Дигептакозилкетон, монтанон $[CH_3(CH_2)_{26}]_2CO$	Монтановая кислота $CH_3(CH_2)_{20}COOH$
C_{59}		
$C_{59}H_{118}O$	Динонакозилкетон, мелиссон $[CH_3(CH_2)_{28}]_2CO$	Мелиссиновая кислота $CH_3(CH_2)_{28}COOH$

Продолжение

и структурная формула соотношения)	Условия реакции (при сухой перегонке кислоты с катализатором в скобках даются молярные соотношения)	Выход % от теоретического	Литература
—	Fe (0,1 от веса кислоты), 360 °С, нагревание 3 *ч*	70	*94*
—	Fe (0,1 от веса кислоты), 365 °С, нагревание 2 *ч*	50	*94*
—	Fe (0,1 от веса кислоты), 370 °С, нагревание 2 *ч*	47	*92*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Цысковский, Синтез жирных кислот и спиртов окислением жидких парафинов, Госхимиздат, 1960.
2. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. II, Издатинлит, 1952, стр. 484, 496.
3. H. Jahn, Ber., **13**, 2107 (1880).
4. E. R. Squibb, J. Am. Chem. Soc., **17**, 187 (1895).
5. В. Н. Ипатьев, Г. Г. Шульман, ЖРФХО, **36**, 764 (1904).
6. В. Н. Ипатьев, ЖРФХО, **40**, I, 514 (1908).
7. В. Н. Ипатьев, Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, М.-Л., Изд. АНСССР, 1936.
8. I. B. Senderens, C. r., **149**, 213 (1909).
9. I. B. Sendererns, C. r., **154**, 1518 (1912).
10. I. B. Senderens, Bull. Soc. chim. France, [4], **11**, 590 (1912).
11. I. B. Senderens, Ann. chim. phys., **28**, 243 (1913).
12. A. Mailhe, Bull. Soc. chim. France, [4], **13**, 666 (1913).
13. P. Sabatier, A. Mailhe, C. r., **156**, 1730 (1913).
14. П. Сабатье, Катализ в органической химии, ОНТИ, 1932.
15. H. W. Matheson, англ. пат. 138679, 1919 г.; C. A., **14**, 1835 (1920).
16. M. G. Kekre, J. J. Sudborough, H. E. Watson, J. Proc. Asiatic Soc. Bengal, **18**, 6 (1922); C. A., **18**, 1468 (1924).
17. A. Tian, S. Vian, Bull. Soc. chim. France. **6**, 1436 (1939).
18. А. М. Рубинштейн, Н. А. Прибыткова, ДАН СССР, **78**, 917 (1951).
19. А. М. Рубинштейн, В. И. Якерсон, ЖОХ, **30**, 2789 (1960).
20. А. М. Рубинштейн, В. И. Якерсон, ЖОХ, **30**, 3153 (1960).
21. K. Ki, япон. пат. 134069, 1940 г.; C. A., **35**, 4779 (1941).
22. Х. Брюкнер, Каталитические реакции в химико-органической промышленности, Госхимиздат, 1932, стр. 129.
23. C. Weizmann, англ. пат. 572645, 1945 г.; C. A., **43**, 7037 (1949).
24. Б. П. Ершов, В. Л. Придорожный, Лесохим. пром., **5**, № 9, 12 (1936).
25. G. Malquori, Mem. acad. Italia Chim., **2**, № 2, 3 (1931).
26. M. Mashino, J. Chem. Ind. Japan, **27**, 804 (1924); C. A., **49**, 466 (1925).
27. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 9, 1957, S. 544.
28. J. G. A. Lefranc, фр. пат. 759496, 1932 г.; C., **1934**, II, 1370.

29. M. Giordani, R. Negro, Atti X Congr. inter. chim., Roma, **3**, 189 (1938); C., **1939**, II, 2589.
30. A. Grün, E. Ulbrich, F. Krczil, Z. angew. Chem., **39**, 421 (1926).
31. G. W. Beckman, пат. США 1753642, 1930 г.; С., **1930**, II, 981.
32. H. Haehu, Ber., **39**, 1702 (1906).
33. A. Mailhe, Bull. Soc. chim. France, [4], **37**, 305 (1925).
34. J. B. Senderens, C. r., **148**, 927 (1909).
35. J. B. Senderens, Bull. Soc. chim. France, [4], **5**, 480 (1909).
36. J. Cochez, фр. пат. 979459, 1951 г.; С. А., **47**, 7764d (1953).
37. S. S. Kistler, S. Swann, E. G. Appel, Ind. Eng. Chem., **26**, 388 (1934).
38. K. Kearby, S. Swann, Ind. Eng. Chem., **32**, 1607 (1940).
39. P. F. C. Gregory, фр. пат. 971924, 1951 г.; С. А., **47**, 2198 (1953).
40. F. Bischoff, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **47**, 807 (1925).
41. G. A. Mitchell, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., **53**, 338 (1931).
42. P. Mastagli, P. Lambert, C. Hirigoyen, J. Pourriere, C. r., **250**, 1507 (1960).
43. Р. Гольдштейн, Химическая переработка нефти, Издатинлит, 1952.
44. И. И. Юкельсон, Технология основного органического синтеза, Госхимиздат, 1958.
45. А. Рихе, Основы технологии органических веществ, Госхимиздат, 1959.
46. Англ. пат. 299720, 1927 г.; С. А., **23**, 3479 (7), (1929).
47. Англ. пат. 299330, 1928 г.; С., **1930**, I, 2162.
48. Англ. пат. 297720, 1928 г.; С., **1930**, I, 2162.
49. В. И. Якерсон, Э. А. Федоровская, А. Л. Клячко-Гурвич, А. М. Рубинштейн, Кинетика и катализ, **2**, 906 (1961).
50. К. Б. Яцимирский, ЖНХ, **6**, 518 (1961).
51. А. Ф. Капустинский, К. Б. Яцимирский, ЖФХ, **26**, 248, 2376 (1956).
52. Я. К. Сыркин, Структ. хим., **1**, 389 (1960).
53. J. C. Kuriacose, J. C. Jungers, Bull. Soc. chim. Belges, **64**, 502 (1955).
54. В. И. Комаревский, Дж. Р. Коли, Катализ, Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций, Издатинлит, 1959, стр. 222.
55. А. М. Рубинштейн, В. И. Якерсон, Кинетика и катализ, **2**, 118 (1961).
56. J. B. Senderens, C. r., **146**, 1211 (1908).
57. H. Adkins, B. H. Nissen, J. Am. Chem. Soc., **46**, 130 (1924).
58. F. N. Grimsby, R. W. Moulton, Trend. Eng. Univ. Washington, **5**, № 2, 24 (1953); РЖхим., 1954, № 7, 21394.
59. J. L. Ohlson, C. W. Hoerr, пат. США 2697729, 1954 г.; С. А., **50**, 1893i (1956).

60. I. Pašek, F. Gost, F. Petru, Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 1394 (1959).
61. A. Mailhe, C. r., **157**, 219 (1913).
62. P. Sabatier, A. Mailhe, C. r., 158, 830 (1914).
63. N. V. Sidgwick, B. Lambert, англ. пат. 14085, 1915 г.; C. A., **13**, 1594 (1919).
64. H. A. Morton, пат. США 1315525, 1919 г.; C. A., **13**, 2882 (1919).
65. Англ. пат. 134144, 1919 г.; C. A., **14**, 746 (1920).
66. H. Dreyfus, фр. пат. 633763, 1927 г.; C. A., **23**, 397 (1929).
67. D. M. Cowan, G. H. Jeffrey, A. J. Vogel, J. Chem. Soc., **1940**, 171.
68. P. Malvezin, A. F. Delemer, фр. пат. 977059, 1951 г.; C. A., **47**, 3547b (1953).
69. P. Godet, герм. пат. 809076, 1951 г.; C. A., **48**, 5209 (1954).
70. J. B. Senderens, J. Aboulenc, C. r., **170**, 1064 (1920).
71. Н. В. Култашев, Н. А. Кудряшева, ЖРФХО, 55, 383 (1924)
72. Герм. пат. 581047, 1933 г.; C. A., **27**, 5086 (1933).
73. Пат. США 1904495, 1933 г.; C. A., **27**, 3482 (1933).
74. H. Walter, герм. пат. 627195, 1936 г.; C. A., **30**, 4180 (1936).
75. K. Taganu, Япон. пат. 42109, 1922 г.; C. A., **18**, 401 (1924).
76. H. Bergström, K. N. Cederquist, Jva, **22**, 47 (1931); C. A., **26**, 3775 (1932).
77. C. G. Wortz, пат. США 2108156, 1938 г.; C. A., **32**, 2542 (1938).
78. А. В. Фрост, А. В. Очкин, Вестн. МГУ, № 5, 73 (1947).
79. А. В. Фрост, А. В. Очкин, Проблемы кинетики и катализа, т. VI, Изд. АН СССР, 1949, стр. 265.
80. А. В. Фрост, Усп. хим., **14**, 501 (1945).
81. А. Ф. Добрянский, А. Н. Чистяков, Труды Ленинградского технологического ин-та им. Ленсовета, **51**, 98 (1959).
82. M. Demorest, D. Mooberry, J. D. Danforth, Ind. Eng. Chem., **43**, 2569 (1951).
83. А. И. Богомолов, К. И. Панина, Л. И. Хотынцева, Сборник трудов межвузовского совещания по химии нефти, 1960, стр. 65.
84. H. Hull, Catalytic Processes in Applied Chemistry, 1937, p. 258, 387.
85. M. Mention, A. Valet, фр. пат. 994850, 1951 г.; C. A., **52**, 1205 (1958).
86. Англ. пат. 615543, 1949 г.; C. A., **43**, 5791 (1949).
87. М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях, Изд. АН СССР, 1960, стр. 107.
88. Австр. пат. 91879, 1923 г.; C., **1924**, I, 2543.
89. A. Mailhe, Bull. Soc. chim. France, **5**, 616 (1909).
90. A. Mailhe, Bull. Soc. chim. France, **31**, 681 (1922).
91. A. Mailhe, C. A., **17**, 263 (1923).
92. A. Mailhe, Bull. Soc. chim. France, **33**, 681 (1922).
93. A. Hebert, C. r., **132**, 633 (1901).
94. T. H. Easterfield, C. M. Taylor, J. Chem. Soc., **1911**, 2298.

95. C. W. Christensen, E. S. Hammerberg, R. Chesrown, пат. США 2813125, 1957 г.; РЖхим., **1959**, № 24, 87481.
96. G. O. Curme, пат. США 1315544, 1919 г.; С. А., **13**, 2882 (1919).
97. J. B. Senderens, C. r., **149**, 995, 1909.
98. V. Martello, S. Ceccotti, Chim. e ind., **38**, 289 (1956).
99. R. A. Petlow, R. A. Reck, C., **1957**, 12303.
100. Б. А. Болотов, В. А. Комаров, Т. В. Низовкина, Практические работы по органическому катализу, Изд. Ленинградского ун-та, 1959, стр. 143.
101. R. Chesrown, R. E. Newby, R. P. Arthur, РЖхим., **1960**, № 7, 27611 П.; пат. США 2811559, 1957 г.
102. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, ЖРФХО, **59**, 659 (1927); N. D. Zelinsky, B. A. Kasansky, Ber., **60**, 1101 (1927).
103. Н. Д. Зелинский, Е. Ряхина, Нефт. и сланц. хоз., 7, № 10, 719 (1924); Н. Д. Зелинский, Собр. трудов, т. III, Изд. АН СССР, 1955, стр. 660.
104. Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1959, стр. 464.
105. J. B. Senderens, Bull. Soc. chim. France, [4], **9**, 948 (1911).
106. M. M. Chanrabarty, D. Palit, Sci. a. Culture, **22**, 464 (1957).
107. D. K. Tressler, пат. США 1941640, 1934 г.; С., **1934**, II, 1546.
108. R. E. Meyer, F. P. Otto, пат. США 210096, 1946 г.; С., **1947**, I, 655.
109. Фр. пат. 740494, 1933 г.; С., **1933**, I, 3004.
110. P. Sabatier, A. Mailche, C. r., **159**, 217 (1914).
111. J. B. Senderens, C. r., **152**, 90 (1911).
112. J. B. Senderens, C. r., **150**, 111 (1910).
113. J. B. Senderens, C. r., **150**, 1336 (1910).
114. J. B. Senderens, C. r. **150**, 702 (1910).
115. И. Г. Лакомкин, ЖПХ, **3**, 555 (1930).
116. V. Martello, S. Ceccotti, итал. пат. 524862, 1955 г.; С. А., **52**, 17186 (1958).
117. A. Mailche, Bull. Soc. chim. France, [4], **15**, 226 (1914).
118. A. Mailche, Bull. Soc. chim. France, [4] **15**, 324 (1914).
119. Фр. пат. 698230, 1931 г.; С., **1931**, I, 3060.
120. R. H. Herbst, R. H. Manske, Org. Synth. Coll. Volume, 1943, II, p. 389.
121. A. C. Zettlemoyer, W. C. Walker, W. C. Stump, пат. США 2612524, 1952 г.; С. А., **47**, 7534 (1953).
122. R. H. Pickard, J. Kenyon, J. Chem. Soc., **1914**, 1124.
123. J. B. Senderens, C. r., **152**, 384 (1911).
124. W. Schuler, S. Lange, пат. ФРГ 825085 (1951); С., **1952**, 3247.
125. P. Sabatier, A. Mailche, C. r., **158**, 985 (1914).
126. N. D. Zelinskii, E. R'achina, Ber., **57**, 1931 (1924).
127. A. C. Zettlemoyer, W. C. Walker, пат. США 2666771 (1954); С. А., **49**, 4706 (1955).

128. Герм. пат. 256622, 1913 г.; C., **1913**, I, 865.
129. R. W. Watson, L. W. Mixon, пат. США 2686204, 1954 г.; C. A., **48**, 14259 (1954).
130. W. Bongard, H. Wilms, пат. ФРГ 956498, 1957 г.
131. P. Sabatier, A. Mailche, C. r., **154**, 561 (1912).
132. Piria, Ann. Chim., [3], **48**, 113 (1856).
133. J. Barduhu, K. A. Kobe, J. Chem. Soc., **1954**, 1651.
134. R. R. Davies, H. H. Hodgson, J. Chem. Soc., **1943**, 84.
135. Фр. пат. 750467, 1933 г.; C., **1933**, II, 3047.
136. С. С. Наметкин, О. М. Хольмер, Синтезы душистых веществ, Сборник статей, Пищепромиздат, 1939, стр. 55.
137. П. П. Шорыгин, В. П. Осипова, там же, стр. 78.
138. С. С. Наметкин, Р. Ю. Шагалова, там же, стр. 274.
139. П. П. Шорыгин, С. А. Скоблинская, Е. М. Француз, там же, стр. 58.
140. A. W. Ralston, C. B. Jackson, пат. США 2033539, 1936 г.; C. A., **30**, 2986 (3), (1936).
141. Фр. пат. 750467, 1933 г.; C. A., 28, 778 (2) (1934).
142. A. W. Ralston, Fatty Acids and their Derivatives, New York—London, 1948, p. 814, 815.
143. В. А. Комаров, Е. А. Черникова, Г. В. Комаров, З. И. Леончик, Вестник ЛГУ, **16**, № 3, 120 (1960).
144. Ч. Д. Херд, Пиролиз соединений углерода, 1938.
145. R. Lombard, Traité de chim. org., **7**, 703 (1950).
146. W. Krönig, Z. angew. Chem., **37**, 667 (1924).
147. C. A. Rojahu, J. Schulten, Ber., **59**, 499 (1926).
148. В. П. Шишков, Т. Н. Шаткин, Изотопы и излучения в химии, 1958, стр. 349.
149. K. Tanaka, J. Tachi, Mokuzai kenkyn, **5**, 1 (1950); C. A., **46**, 889 (1952).
150. Фр. пат. 566343, 1924 г.; C., **1925**, I, 2512.
151. Фр. пат. 683180, 1929 г.; C., **1930**, II, 1440.
152. E. Hagglund, J. pract. Chem., **107**, 50 (1924).
153. W. K. Noyce, J. Chem. Educ., **26**, 275 (1949).
154. Польск. пат. 22738, 1936 г.; C., **1937**, I, 1936.
155. H. G. Wood, C. H. Werkman, A. Hemingway, A. O. Nier, C. G. Stuckwish, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2140 (1941).
156. E. G. R. Ardagh, A. D. Barbour, G. E. McClellan, E. W. McBride, Ind. Eng. Chem., **16**, 1133 (1924).
157. Бельг. пат. 446606, 1942 г.; C. A., **39**, 710 (5) (1945).
158. Япон. пат. 174991, 1948 г.; C. A., **43**, 7037 (1949).
159. G. T. Morgan, E. Holmes, J. Soc. Chem. Ind., **44**, 108 (1925).
160. G. T. Morgan, E. Holmes, J. Soc. Chem. Ind., **44**, 491 (1925).
161. K. Kino, J. Soc. Chem. Ind., Japan, **40**, Suppl. binding, 194 (1937); C. A., **31**, 6614 (3) (1937).
162. R. G. Curtis, A. G. Dobson, H. H. Hatt, J. Soc. Chem. Ind., **66**, 402 (1947).

163. K. Kino, J. Soc. Chem. Ind. Japan., **40**, Suppl. binding, 437 (1937); C. A., **32**, 1961(8) (1938).
164. K. Kino, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **40**, Suppl. binding, 311 (1937); C. A., **32**, 489(9) (1938).
165. A. G. Dobson, H. H. Hatt, J. Soc. Chem. Ind., **66**, 402 (1947)
166. Ph. Noldi, фр. пат. 854000, 1940 г.; C., **1940**, II, 3703.
167. Австр. пат. 104735, 1926 г.; C., **1927**, I, 952.
168. Герм. пат. 503918, 1926 г.; C. A., **24**, 5769 (1930).
169. G. J. Meumer, P. Noldi, фр. пат. 983907, 1951 г.; C. A., **50**, 5727a (1956).
170. J. Kenner, F. Morton, Ber., **72**, 452 (1939).
171. J. Kenner, F. Morton, J. Chem. Soc., **1934**, 679.
172. S. Araki, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A, **16**, 137 (1933).
173. Williamson, Ann., **81**, 86 (1852).
174. F. M. Mora, пат. США 2794838, 1957 г.; РЖхим, **1959**, № 19, 68689П.
175. B. Zaar, J. pract. Chem., **132**, 163, 1931.
176. H. Prückner, герм. пат. 559731, 1932 г.; C., **1932**, II, 3157.
177. P. Mastagli, P. Lambert, Ch. Hirogoyen, C. r., **248**, 1830 (1959).
178. E. L. Rinman, пат. США 1879502, 1933 г.; C. A., **27**, 411 (1933).
179. J. Urison, P. Calignon, G. Pingard, англ. пат. 604386, 1948 г.; C. A., **43**, 668g (1949).
180. H. O. V. Bergström, K. N. Cederquist, K. G. Trobesk, швед. пат. 105339, 1942 г.; C. A., **40**, P7627 (1946).
181. Англ. пат. 604535, 1948 г.; C. A., **43**, 2222e (1949).
182. М. М. Шемякин, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, № 8, 1515.
183. В. Н. Козлов, В. Б. Смоленский, ЖПХ, **23**, 660 (1950).
184. K. Kino, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **41**, Suppl. binding, 91 (1938); C. A., **32**, 6085(2) (1938).
185. K. Kino, J. Soc. Chim. Ind. Japan, **40**, Suppl. binding, 235 (1937).
186. G. Breuer, K. Weinmann, Monatsh., **67**, 42 (1936).
187. H. Apitzsh, Ber., **37**, 1428 (1904).
188. L. Ruzicka, W. Brugger, Helv. chim. acta, **9**, 389 (1926).
189. J. Wislicenus, Ann., **275**, 309 (1893).
190. Harries, Wagner, Ann., **410**, 36 (1915).
191. G. Vavon, A. Apchié, Bull. Soc. chim. France, [4], **43**, 666 (1928).
192. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин, ЖРФХО, 61, 2245 (1929).
193. Синтезы органических препаратов, Сборник 1, Издатинлит, 1949, стр. 518.
194. Н. Д. Зелинский, М. Рузский, ЖРФХО, 26, 613 (1894).
195. A. Einhorn, H. Ehret, Ann., **295**, 175 (1897).
196. R. L. Frank, J. B. McPherson, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1387 (1949).
197. M. Stoll, W. Scherrer, Helv. chim. acta, **33**, 946 (1940).
198. H. Mager, Ann., **275**, 357 (1893).
199. В. Марковников, ЖРФХО, **25**, 304 (1893).
200. Н. А. Розанов, Беликов, ЖРФХО, **61**, 2303 (1929).

201. O. Schlichtung, H. Dörries, R. Gehm, пат. ФРГ 1025872, 1958 г.; РЖхим, **1960**, № 10, 39636П.

202. L. Ruzicka, H. Schinz, C. F. Seidel, Helv. chim. acta, **33**, 940 (1940).

203. L. Ruzicka, W. Brugger, Helv. chim. acta, 9, 339 (1926).

204. Н. Д. Зелинский, ЖРФХО, **34**, 847 (1902).

205. N. D. Zelinskii, Ber., **40**, 3277 (1907).

206. Швейц. пат. 113546, 114041—114048, 114217, 1926 г.; C., **1926**, II, 1688.

207. L. Ruzicka, M. Stoll, H. Schinz, Helv. chim. acta, **9**, 249 (1926).

208. L. Ruzicka, пат. США 1702842—1702852, 1929 г.; C. A., **23**, 1648 (1929).

209. L. Ruzicka, M. Stoll, H. Schinz, Helv. chim. acta, **11**, 1174 (1928).

210. M. Stoll, A. Rouvé, Helv. chim. acta, **27**, 1570 (1944).

211. L. Ruzicka, H. Schinz, M. Pfeiffer, Helv. chim. acta, **11**, 686 (1928).

212. L. Ruzicka, пат. США 1673093, 1928 г.; C. A., **22**, 2755 (1928).

213. L. Ruzicka, Канад. пат. 257440, 1926 г.; C. A., **20**, 2333 (1926).

214. L. Ruzicka, M. Stoll, Helv. chim. acta, **16**, 493 (1933).

215. Швейц. пат. 119619—119622, 120150, 1927 г.; C., **1927**, II, 1927.

216. Швейц. пат. 122510—122513, 1927 г.; C., **1928**, I, 1329.

217. N. D. Zelinskii, Ber., **34**, 3798 (1901).

218. Н. Д. Зелинский, ЖРФХО, **34**, 644 (1902).

219. L. Ruzicka, Ber., **50**, 1362 (1917).

220. D. Mukherji, J. C. Bardhan, J. Chem. Soc., **1949**, 195, 197.

221. L. Ruzicka, J. B. Buijs, M. Stoll, Helv. chim. acta, **15**, 1220 (1932).

222. Англ. пат. 339348, 1928 г.; C. A., **25**, 2437 (1931).

223. L. Ruzicka, M. Stoll, W. Scherrer, H. Schinz C. F. Seidel, Helv. chim. acta, **15**, 1459 (1932).

224. L. Ruzicka, пат. США 1873154, 1932 г.; C. A., **26**, 5965 (1932).

225. W. S. Johnston, D. K. Banerjee, W. P. Schneider, C. D. Gutsche, W. E. Shelberg, L. J. Chinn, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2832 (1952).

226. С. Н. Ананченко, В. Н. Леонов, А. В. Платонова, И. В. Торгов, ДАН СССР, 135, 73 (1960).

227. L. Ruzicka, W. Brugger, C. F. Seidel, H. Schinz, Helv. chim. acta, **11**, 496 (1928).

228. L. Ruzicka, M. Stoll, H. Schinz, Helv. chim. acta, **11**, 670 (1928).

229. L. Ruzicka, Bull. Soc. chim. France, [4] **43**, 1145 (1928).

230. L. Ruzicka, M. Stoll, H. W. Huyser, H. A. Boekenoogen, Helv. chim. acta, **13**, 1152 (1930).

231. Я. Л. Гольдфарб, Л. И. Беленький, Усп. хим., **29**, 470 (1960).

232. W. H. Carothers, J. W. Hill, J. Am. Chem. Soc., **55**, 5043 (1933).

233. L. Ruzicka, Chem. Ind., **13**, 2 (1935).
234. K. Ziegler, Ber., **67**A, 139 (1934).
235. L. Ruzicka, Chem. Weekblad, **25**, 614 (1928); C. A., **23**, 1906 (1929).
236. В. Прелог, Перспективы развития органической химии, Издатинлит, 1959, стр. 77.
237. G. A. R. Kon, J. Chem. Soc., **119**, 810 (1921).
238. Пространственные эффекты в органической химии, Издатинлит, 1960, стр. 45.
239. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, т. II, Издатинлит, 1958 г., стр. 585.
240. A. J. Vogel, J. Chem. Soc., **1931**, 907.
241. M. Davies, G. H. Thomas, Trans. Farad. Soc., **56**, 185 (1960).
242. O. Aschan, Ber., **45**, 1603 (1912).
243. A. J. Vogel, J. Chem. Soc., **1929**, 721.
244. Швейц. пат. 114416—114423, 1926 г.; C., **1926**, II, 2850.
245. C. Paquot, R. Perron, C. Vassilieres, Bull. Soc. chim. France, **1959**, 317.
246. C. Paquot, R. Perron, A. Mathien, Bull. Soc. chim. France, **1960**, 92.
247. S. Prasad, V. R. Reddy, J. Ind. Chem. Soc., **35**, 907 (1958).
248. А. М. Рубинштейн, В. И. Якерсон, ДАН СССР, **121**, 664 (1958).
249. А. И. Богомолов, В. К. Шиманский, Труды Всес. научно-исслед. геолого-разведочного ин-та, геохимический сборник, **105**, № 4 (1957).
250. E. Bamberger, Ber., **43**, 3517 (1910).
251. C. Dosios, G. Leucaditis, C. r., **184**, 1458 (1927).
252. В. И. Якерсон, Э. А. Федоровская, А. М. Рубинштейн, ДАН СССР, **140**, 626 (1961).
253. V. Drewsen, пат. США 1385866, 1921 г.; C., **1921**, IV, 911.
254. S. J. Kanewskaja, M. M. Schemiakin, E. M. Bamdass-Schemiakina, Ber., **67**, 1518 (1934).
255. S. J. Kanewskaja, M. M. Schemiakin, E. M. Bamdass-Schemiakina, Ber., **69**, 257 (1936).
256. S. J. Kanewskaja, M. M. Schemiakin, Ber., **69**, 2152 (1936).
257. Э. М. Бамдас, М. М. Шемякин, ЖОХ, **18**, 324 (1948).
258. Э. М. Бамдас, М. М. Шемякин, ЖОХ, **18**, 629 (1948).
259. Л. А. Хейфиц, Г. И. Молдаванская, В. Н. Белов, ЖОХ, **30**, 1367 (1960).
260. E. H. Farmer, J. Kracovski, J. Chem. Soc., **1927**, 680.
261. O. Neunhoeffer, P. Pascke, Ber., **72**, 919 (1939).
262. R. Toyda, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **21**, 32 (1950); C. A., **48**, 4435i (1954).
263. A. L. Miller, N. C. Cook, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2732 (1950).
264. A. J. Vogel, J. Chem. Soc., **1928**, 2032.

265. В. Д. Нефедов, М. А. Топорова, И. А. Скульский, ЖФХ, **29**, 2235 (1955).
266. R. J. Reed, J. Chem. Soc., **1955**, 4423.
267. В. И. Якерсон, А. М. Рубинштейн, Кинетика и катализ, **2**, 172 (1961).
268. К. Е. Миронов, Б. С. Дзяткевич, ЖНХ, **4**, 1582 (1959).
269. M. Calvin, Ch. Heidelberger, J. C. Reid, B. M. Tolbert, P. E. Yankwich, Isotopic carbon, 1949, p. 248, New York—London.
270. М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, Б. З. Иофа, ДАН СССР, **78**, 493 (1951).
271. А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, А. А. Баг, Л. М. Родионова, И. С. Самоукина, И. В. Близняк, ДАН СССР, **88**, 297 (1953).
272. М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ф. С. Флоринский, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 622.
273. R. J. Reed, J. Chem. Phys., **21**, 377 (1953).
274. W. A. Neill, R. J. Reed, J. Chem. Soc., **1953**, 3911.
275. J. Bell, R. J. Reed, J. Chem. Soc., **1952**, 1383.
276. R. J. Reed, M. B. Thornley, J. Chem. Soc., **1957**, 3714.
277. А. Я. Ларин, А. В. Фрост, ДАН СССР, **64**, 411 (1949).
278. W. H. Urry, M. S. Kharasch, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1438 (1944).
279. C. C. Lee, J. W. T. Spinks, Canad. J. Chem., **31**, 103 (1953).
280. C. C. Lee, J. W. T. Spinks, J. Org. Chem., **18**, 1079 (1953).
281. K. B. Wiberg, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4381 (1952).
282. Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 238, 389, 401, 600.
283. Ж. Матье, Ж. Валь, Усп. хим., **28**, 1216 (1959).
284. A. Roe, J. B. Finlay, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2442 (1952).
285. J. Bigeleisen, A. A. Bothner-By, L. Friedman, J. Am. Chem. Soc., 75, 2908 (1953).
286. R. Nakai, M. Sugii, H. Nakao, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1003 (1959).
287. G. Ropp, O. J. Neville, Nucleonics, **9**, 22 (1951).
288. Г. П. Миклухин, ЖФХ, **25**, 668 (1951).
289. Г. М. Миклухин, А. Ф. Рекашева, ДАН СССР, **101**, 881 (1955).
290. А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин, В. И. Якерсон, Э. А. Федоровская, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2235.
291. H. Mouren, P. Chovin, M. Brunet, Bull. Soc. chim. France, **15**, 96 (1948).
292. E. Müller, Methoden der organischen Chemie, Bd. VIII, T. I, 1954, S. 279, Berlin.
293. Е. К. Смольянинова, Синтезы душистых веществ, Сборник статей, Пищепромиздат, 1939, стр. 81.
294. L. W. J. Hollemann, D. R. Koolhaas, Rec. trav. chim., **58**, 666 (1939).
295. N. D. Zelinsky, N. J. Schuikin, Ber., **62**, 2180 (1929).
296. G. Vavon, A. Apchie, Bull. Soc. chim. France, **43**, 667 (1928).

297. M. E. Boedtker, J. Pharm. Chem., [8], **15**, 225 (1932).
298. G. A. R. Kon, R. P. Linstead, C. Simons, J. Chem. Soc., **1937**, 814.
299. J. L. A. Webb, J. D. Webb, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2285 (1949).
300. F. Linsker, R. L. Evans, J. Am. Chem. Soc., **68**, 907 (1946).
301. G. A. Barbaglia, P. Gussi, Ber., **13**, 1572 (1880).
302. Popoff, Ber., **6**, 1255 (1873).
303. W. H. Gintl, Monatsh., **15**, 803 (1894).
304. H. G. Colman, W. H. Perkin, J. Chem. Soc., **51**, 228 (1887).
305. E. Schmidt, Ber., **5**, 597 (1872).
306. J. B. Ekeley, C. Banta, J. Am. Chem. Soc., **39**, 759 (1917).
307. A. Попов, ЖРФХО, **5**, 25 (1873).
308. S. Young, J. Chem. Soc., **59**, 621 (1891).
309. H. Wieland, Ber., **37**, 1142 (1904).
310. H. Stobbe, Ann., **308**, 175 (1899).
311. O. Wallach, Ann., **353**, 300 (1907).
312. M. J. Böeseken, Rec. trav. chim., **26**, 285 (1907).
313. F. Krafft, Ber., **15**, 1711 (1882).
314. D. Singh, J. Chem. Soc., **127**, 2445 (1925).
315. F. Grimm, Ann., **157**, 253 (1871).
316. C. Hell, O. Schaal, Ber., **40**, 4163 (1907).
317. F. Krafft, Ber., **12**, 1668 (1879).
318. A. F. Hollemann, van der Laar, H. J. Slyper, Rec. trav. chim., **24**, 23 (1905).
319. A. Baeyer, Ann., **278**, 100 (1894).
320. F. W. Semmler, Ber., **25**, 3513 (1892).
321. N. Zelinsky, Ber., **35**, 2489 (1902).
322. O. Stark, Ber., **45**, 2369 (1912).
323. J. D. E. Day, G. A. R. Kon, A. Stevenson, J. Chem. Soc., **117**, 643 (1920).
324. W. A. Noyes, L. R. Kyriakides, J. Am. Chem. Soc., **32**, 1065 (1910).
325. O. Wallach, Ann., **324**, 110 (1902).
326. G. Komppa, T. Hirn, Ber., **36**, 3611 (1903).
327. G. Komppa, Ber., **68**, 1267 (1935).
328. F. Tiemann, F. W. Semmler, Ber., **30**, 440 (1887).
329. W. Bonsdorf, Ber., **44**, 3208 (1911).
330. F. W. Semmler, Ber., **25**, 3343 (1892).
331. B. Миллер, A. Чичкин, ЖРФХО, **31**, 414 (1899).
332. O. Wallach, Ann., **329**, 94 (1903).
333. W. A. Noyes, Ber., **33**, 55 (1900).
334. O. Wallach, H. Köler, Ann., **339**, 200 (1905).
335. J. Wislicenus, A. König, Ann., **275**, 342 (1893).
336. J. Wislicenus, H. Benedikt, Ann., **275**, 351 (1893).
337. P. Schad, Ber., **26**, 222 (1893).

338. O. Wallach, F. Collemann, Ann., **331**, 320 (1904).
339. G. Komppa, S. V. Hintikka, Ber. **47**, 1550 (1914).
340. Н. Кижнер, ЖРФХО, **44**, 849 (1912).
341. Gerhardt, Lies-Bodart, Ann., **72**, 293 (1849).
342. T. Enkvist, J. pract. Chem., **137**, 261, 290 (1933).
343. N. Zelinsky, A. Reformatski, Ber., **28**, 2944 (1895).
344. A. Einhorn, J. S. Lumsden, Ann., **286**, 275 (1895).
345. J. Bredt, M. V. Rosenberg, Ann., **289**, 5 (1896).
346. G. Komppa, Ber., **41**, 4470 (1908).
347. A. Haller, C. r., **122**, 446 (1896).
348. L. Ruzicka, Ber., **50**, 1362 (1917).
349. V. Migrdichiar, Org. Synth., Vol. 2, 1957, p. 1135, New York—London.
350. N. Zelinsky, W. Rudewitsch, Ber., **28**, 1342 (1895).
351. A. Kötz, A. Schwarz, Ann., **357**, 212 (1907).
352. B. Kubota, T. Isemura, Bull. Soc. chim. Japan, **6**, 103 (1931).
353. W. Dieckmann, Ann., **317**, 85 (1901).
354. E. Bamberger, M. Philip, Ann., **240**, 178 (1887).
355. R. Fittig, E. Ostermayer, Ann., **166**, 376 (1873).
356. A. Kekulé, A. Franchimont, Ber., **5**, 908 (1872).
357. G. Graebe, P. Juillard, Ann., **242**, 243 (1887).
358. Panaotovits, Ber., **17**, 312 (1884).
359. M. Uenaka, B. Kubota, Bull. Soc. chim. Japan, **11**, 19 (1936).
360. C. Engler, P. Rosumoff, Ber., **24**, 2527 (1891).
361. C. Engler, W. Kiby, Ber., **22**, 597 (1889).
362. C. Engler, F. W. Bauer, Ber., **24**, 2530 (1891).
363. C. Engler, Ber., **24**, 2539 (1891).
364. L. Gattermann, Ber., **18**, 3014 (1885).
365. W. Steinkopf, H. F. Schmitt, Ann., **533**, 264 (1938).
366. C. Engler, H. Majmon, Ber., **24**, 2536 (1891).
367. R. Laiblin, Ann., **196**, 160 (1879).
368. H. Limpricht, Ann., **97**, 368 (1856).
369. E. Linnemann, V. v. Zotta, Ann., **161**, 21 (1872).
370. A. Lieben, G. Janecek, Ann., **187**, 126 (1877).
371. R. Piria, Ann., **100**, 104 (1856).
372. R. Piria, Ann., chim. phys., [3], **48**, 113 (1856).
373. A. Frank, F. Sigmund, Monatsh., **46**, 61 (1925).
374. W. v. Miller, J. Rohde, Ber., **23**, 1079 (1890).
375. F. Tiemann, Ber., **31**, 827 (1898).
376. F. Tiemann, Ber., **31**, 2899 (1898).
377. W. Ludewig, Ann., **379**, 352 (1911).
378. P. P. T. Sah, W. Brüll, H. Holzen, Ber., **73**, 762 (1940).
379. F. Krafft, Ber., **13**, 1413 (1880).
380. A. Pictet, A. Gonset, C., **1897**, I, 143.
381. G. Komppa, T. Hirn, W. Rohrmann, S. Beckmann, Ann., **521**, 259 (1936).
382. Б. В. Ерофеев, ДАН СССР, **52**, 515 (1946).
383. П. И. Белькевич, Диссертация, Минск, 1952.
384. A. G. Dobson, H. H. Hatt, Org. Synth., **33**, 84 (1953), New York—London.

Е. Н. ЦВЕТКОВ, М. И. КАБАЧНИК

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И АНАЛИЗА ДИАЛКИЛФОСФИТОВ И ИХ АНАЛОГОВ

Введение 269
Методы синтеза диалкил- и диарилфосфитов 271
  Методы, основанные на реакции деалкилирования триалкилфосфитов 273
    Зависимость скорости деалкилирования эфиров фосфористой кислоты от их строения 274
    Взаимодействие спиртов с треххлористым фосфором в отсутствие оснований 281
    Деалкилирование и деарилирование полных эфиров фосфористой кислоты 286
  Методы, основанные на реакциях гидролиза производных симметричной формы фосфористой кислоты (триалкилфосфитов, диалкилхлорфосфитов и их ароматических аналогов) 287
    Скорость гидролиза эфиров фосфористой кислоты 287
    Гидролиз полных эфиров фосфористой кислоты 289
    Гидролиз диалкил- и диарилхлорфосфитов 291
  Методы этерификации фосфористой кислоты, алкилирования ее солей и переэтерификации диалкилфосфитов 291
  Некоторые специфические методы 293
Методы синтеза диалкилтиофосфитов и их аналогов 295
Методы синтеза кислых эфиров фосфинистых кислот 297
Методы синтеза диалкил- и диарилфосфинистых кислот . . . 300
Методы анализа диалкилфосфитов 305
Примеры синтезов диалкилфосфитов и их аналогов 307
Обзор литературных данных по синтезу диалкилфосфитов и их аналогов (таблицы). 312
  Таблица 1. Диалкил- и диарилфосфиты 312
  Таблица 2. Диалкилтиофосфиты и их аналоги 376
  Таблица 3. Кислые эфиры алкил-, алкенил- и арилфосфинистых кислот и их тиоаналоги 382
  Таблица 4. Диалкил- и диарилфосфинистые кислоты и их тиоаналоги 404
Литература 420

ВВЕДЕНИЕ

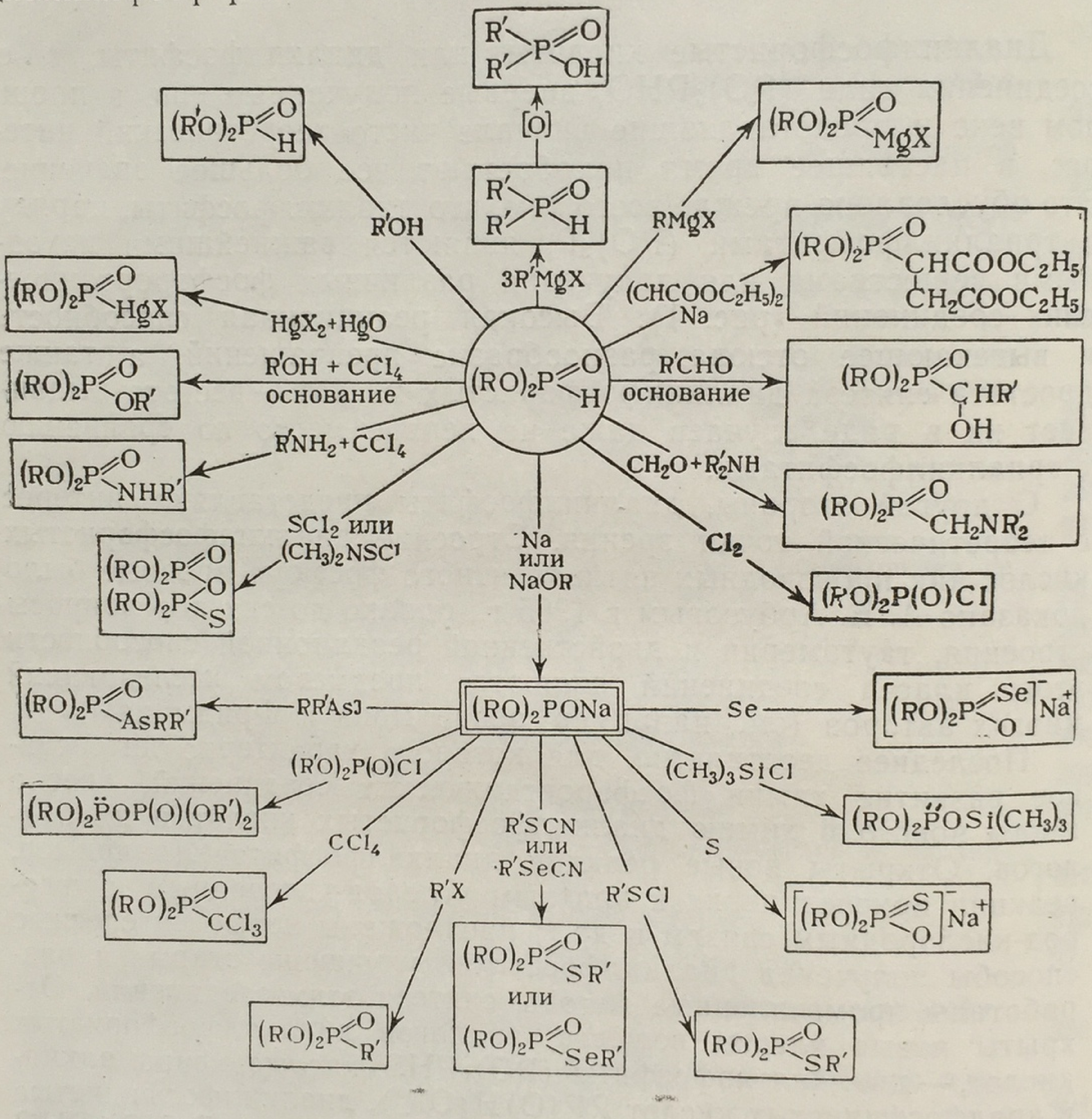
Диалкилфосфористые кислоты, или диалкилфосфиты, т. е. соединения типа $(RO)_2PHO$, впервые полученные еще в прошлом веке и представлявшие вначале чисто теоретический интерес, в настоящее время приобретают все большее значение. Это обусловлено прежде всего тем, что диалкилфосфиты, наряду с триалкилфосфитами $(RO)_3P$, являются важнейшими исходными веществами для получения различных фосфорорганических соединений (рис. 1). Высокая реакционная способность и вытекающее отсюда разнообразие превращений, а также простота синтеза диалкилфосфористых кислот — все это выдвигает их в ряде случаев даже на первое место по сравнению с триалкилфосфитами.

С другой стороны, диалкилфосфиты представляют интерес с теоретической точки зрения. Строение диалкилфосфористых кислот как производных пятивалентного фосфора впервые было доказано А. Е. Арбузовым в 1905 г., однако до сих пор вопросы строения, таутомерии и двойственной реакционной способности этого класса соединений являются предметом исследований многих авторов (см., например, обзор Дока и Фридмана[1]).

Последнее десятилетие, для которого характерно интенсивное развитие химии фосфорорганических соединений, внесло много нового в химию диалкилфосфористых кислот и их аналогов. Открыты новые реакции диалкилфосфитов (например, реакции присоединения к кратным углерод-углеродным и углерод-кислородным связям и др.); предложены новые интересные способы получения диалкилфосфитов, улучшены старые и разработаны промышленные методы синтеза этих соединений. Открыты новые классы веществ, аналогов диалкилфосфористых кислот, — диалкилтиофосфиты $(RO)_2PHS$, кислые эфиры алкил- и арилфосфинистых кислот $RP(O)H(OR')$, диалкилфосфинистые кислоты $R_2P(O)H$, *бис*-(триалкилсилил)-фосфиты $(R_3SiO)_2PHO$ и др., которые существенно расширили синтетические возможности в этой области.

Некоторые простейшие диалкилфосфористые кислоты приобрели в настоящее время практическое значение как исходные вещества, необходимые для химического производства. Имеются многочисленные патентные данные по использованию диалкилфосфитов для получения инсектицидов, полиэфирных смол, присадок к смазочным маслам (ингибиторов коррозии, антиоксидантов, стабилизаторов), детергентов и эмульгаторов, агентов для придания огнестойкости тканям, вспомогательных веществ в текстильной промышленности и т. д.

Все это, естественно, повышает интерес к методам синтеза диалкилфосфористых кислот и их аналогов.


(RO)₂P(O)H
R′OH
(R′O)₂P(O)H
3R′MgX
R′₂P(O)H
[O]
R′₂P(O)OH
RMgX
(RO)₂P(O)MgX
(CHCOOC₂H₅)₂ Na
(RO)₂P(O)CHCOOC₂H₅ CH₂COOC₂H₅
HgX₂ + HgO
(RO)₂P(O)HgX
R′OH + CCl₄ основание
(RO)₂P(O)OR′
R′CHO основание
(RO)₂P(O)CH(OH)R′
R′NH₂ + CCl₄
(RO)₂P(O)NHR′
CH₂O + R′₂NH
(RO)₂P(O)CH₂NR′₂
Cl₂
(R′O)₂P(O)Cl
SCl₂ или (CH₃)₂NSCl
(RO)₂P(O)–O–P(S)(OR)₂
Na или NaOR
(RO)₂PONa
RR′AsJ
(RO)₂P(O)AsRR′
Se
[(RO)₂P(Se)O]⁻ Na⁺
(R′O)₂P(O)Cl
(RO)₂P̈OP(O)(OR′)₂
(CH₃)₃SiCl
(RO)₂P̈OSi(CH₃)₃
CCl₄
(RO)₂P(O)CCl₃
S
[(RO)₂P(S)O]⁻ Na⁺
R′X
(RO)₂P(O)R′
R′SCN или R′SeCN
(RO)₂P(O)SR′ или (RO)₂P(O)SeR′
R′SCl
(RO)₂P(O)SR′

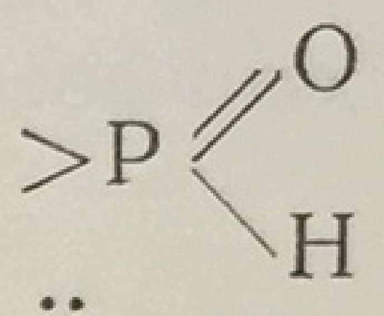
В отечественной литературе отсутствуют обзорные статьи, специально посвященные этому вопросу*. В настоящем обзоре собрана литература по методам синтеза диалкилфосфитов и их аналогов по 1961 г. включительно. В статье, в ряде случаев, использованы работы 1962 г.

---

* Отметим, что известная монография Косолапова[2] охватывает литературу лишь до 1950 г.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ДИАЛКИЛ- И ДИАРИЛФОСФИТОВ

Диалкилфосфиты являются кислыми эфирами фосфористой кислоты и получаются из ее несимметричной формы $(HO)_2P(O)H$ путем замены двух атомов водорода гидроксильных групп на алкильные радикалы $(RO)_2P(O)H$. Этим они существенно отличаются от триалкилфосфитов $(RO)_3P$, производных симметричной формы фосфористой кислоты $P(OH)_3$, имеющей атом трехвалентного фосфора.

В подавляющем большинстве случаев группировка  $>P{\overset{O}{\underset{H}{\diagup\diagdown}}}$ является термодинамически более устойчивой, чем $>\ddot{P}{-}OH$. В соответствии с этим свободная фосфористая кислота обладает несимметричным строением и ее этерификация различными методами приводит к диалкил-, а не триалкилфосфитам. Диалкилфосфиты получаются не только из фосфористой кислоты, но и из производных ее симметричной формы, например треххлористого фосфора или триалкилфосфитов. Все процессы частичного деалкилирования триалкилфосфитов кислотами, а также реакции гидролиза приводят к диалкилфосфитам, т. е. производным несимметричной формы фосфористой кислоты.

Таким образом, основные методы синтеза диалкилфосфористых кислот можно разделить на две группы. К одной из них относятся методы, в которых в качестве исходных используют вещества, уже имеющие несимметричную структуру фосфористой кислоты. Это реакции этерификации фосфористой кислоты

$$H_3PO_3 + 2ROH \longrightarrow (RO)_2P(O)H + 2H_2O$$

переэтерификации ее эфиров

$$(RO)_2P(O)H + 2R'OH \longrightarrow (R'O)_2P(O)H + 2ROH$$

взаимодействие фосфористой кислоты с диазоалканами

$$H_3PO_3 + 2RCHN_2 \longrightarrow (RCH_2O)_2P(O)H + 2N_2$$

или реакции алкилирования ее солей

$$Me_2HPO_3 + 2RX \longrightarrow (RO)_2P(O)H + 2MeX$$

В основе второй группы методов лежит использование в качестве исходных веществ производных симметричной формы фосфористой кислоты, например триалкилфосфитов, тригалогенидов фосфора и других аналогичных соединений. Сюда относятся процессы деалкилирования триалкилфосфитов различными кислотами:

$$(RO)_3P + HA \longrightarrow (RO)_2P(O)H + RA$$

процессы гидролиза

$$(RO)_3P + H_2O \longrightarrow (RO)_2P(O)H + ROH$$

и гидрогенолиза

$$(RO)_2POCH_2C_6H_5 + H_2 \longrightarrow (RO)_2P(O)H + CH_3C_6H_5$$

К этой же группе принадлежат реакции гидролиза диалкилхлорфосфитов

$$(RO)_2PCl + H_2O \longrightarrow (RO)_2P(O)H + HCl$$

и расщепления тетраалкилпирофосфитов

$$(RO)_2P{-}O{-}P(OR)_2 + HA \longrightarrow (RO)_2P(O)H + AP(OR)_2$$

Если молекула HA — вода, то речь идет о гидролизе пирофосфитов:

$$(RO)_2P{-}O{-}P(OR)_2 + H_2O \longrightarrow 2(RO)_2P(O)H$$

Очень широко распространены методы синтеза диалкилфосфитов из галоидных соединений трехвалентного фосфора и спиртов:

$$PCl_3 + 3ROH \longrightarrow (RO)_2P(O)H + 2HCl + RCl$$

Изучение этой реакции показало, что она протекает через ряд последовательных ступеней, включающих, по-видимому, стадии образования триалкилфосфита и его деалкилирования:

$$PCl_3 + 3ROH \longrightarrow P(OR)_3 + 3HCl \quad \text{(несколько стадий)}$$
$$P(OR)_3 + HCl \longrightarrow (RO)_2P(O)H + RCl$$

Таким образом, существенным моментом этого процесса является деалкилирование третичного фосфита. Реакции деалкилирования и гидролиза играют основную роль в практически наиболее важных методах синтеза диалкилфосфитов.

В настоящем обзоре методы синтеза диалкилфосфитов разделены на следующие четыре группы.

I. Методы, основанные на реакциях деалкилирования (или деарилирования) триалкилфосфитов (или триарилфосфитов) различными реагентами (кислоты, соли). К этой группе относится и наиболее распространенный метод синтеза диалкилфосфитов взаимодействием спиртов с треххлористым фосфором (деалкилирование триалкилфосфитов в момент их образования в процессе реакции).

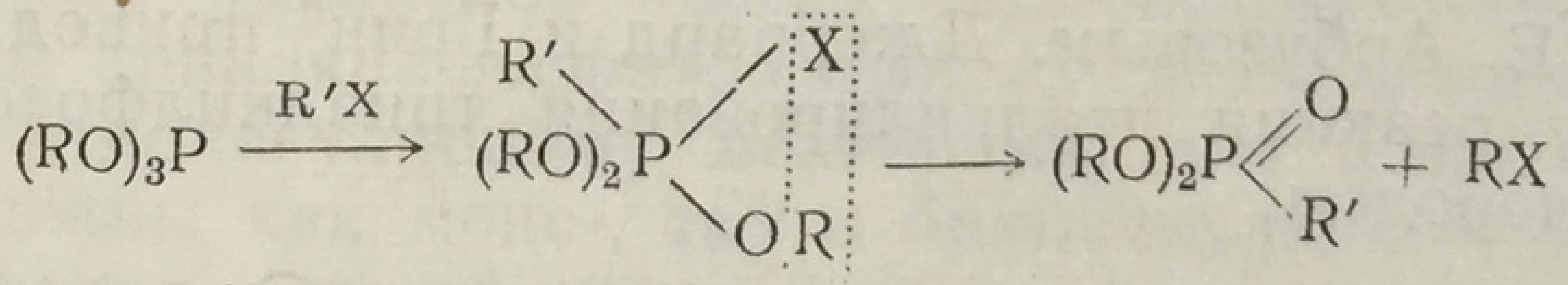
II. Методы, основанные на реакциях гидролиза производных симметричной формы фосфористой кислоты (триалкилфосфитов, диалкилхлорфосфитов, их ароматических аналогов и некоторых других).

III. Методы этерификации фосфористой кислоты, алкилирования ее солей и переэтерификации диалкилфосфитов.

IV. Некоторые специфические методы.

МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИИ ДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ ТРИАЛКИЛФОСФИТОВ

Как уже указывалось, реакция деалкилирования полных эфиров фосфористой кислоты лежит в основе ряда важнейших методов синтеза диалкилфосфитов. Кроме методов деалкилирования триалкилфосфитов и, соответственно, деарилирования триарилфосфитов, к этой же группе по химизму реакции следует отнести и основной способ получения диалкилфосфитов, заключающийся во взаимодействии треххлористого фосфора со спиртами. Впервые механизм образования диалкилфосфитов из спиртов и треххлористого фосфора или из триалкилфосфитов и хлористого водорода был предложен А. Е. Арбузовым[3]. Он считал, что хлористый водород реагирует с триалкилфосфитами, образующимися на первой стадии процесса (см. выше), подобно галоидным алкилам, т. е. реакция деалкилирования аналогична процессу, названному впоследствии арбузовской перегруппировкой, который заключается в превращении триалкилфосфитов в эфиры алкилфосфиновых кислот под влиянием галоидных алкилов:



$$(RO)_3P \xrightarrow{R'X} (RO)_2P\begin{smallmatrix}R' & X\\ & OR\end{smallmatrix} \longrightarrow (RO)_2P\begin{smallmatrix}O\\ R'\end{smallmatrix} + RX$$

где $R' = Alk$ — арбузовская перегруппировка;
$R' = H$ — деалкилирование.

Отсюда следует, что синтез диалкилфосфитов из треххлористого фосфора и спиртов основан на деалкилировании триалкилфосфитов до соответствующих диалкилфосфитов. Эта схема является в настоящее время общепринятой и хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными, хотя строго говоря, она не доказана, и механизм образования диалкилфосфитов нельзя считать окончательно установленным. Поэтому для выбора наилучших условий синтеза очень важно знание зависимости скорости деалкилирования полных и кислых эфиров фосфористой кислоты от их строения. Несмотря на отсутствие систематических исследований, накопленные в настоящее время факты позволяют сделать некоторые выводы относительно скорости деалкилирования ди- и триалкилфосфитов. Ниже рассмотрены имеющиеся в литературе данные по этому вопросу. Приведены также работы последних лет, касающиеся механизма деалкилирования и его аналогии с арбузовской перегруппировкой. После изложения вопросов, необходимых для понимания процесса деалкилирования, рассмотрены методы синтеза диалкил- и диарилфосфитов, основанные на реакциях деалкилирования и деарилирования полных эфиров фосфористой кислоты.

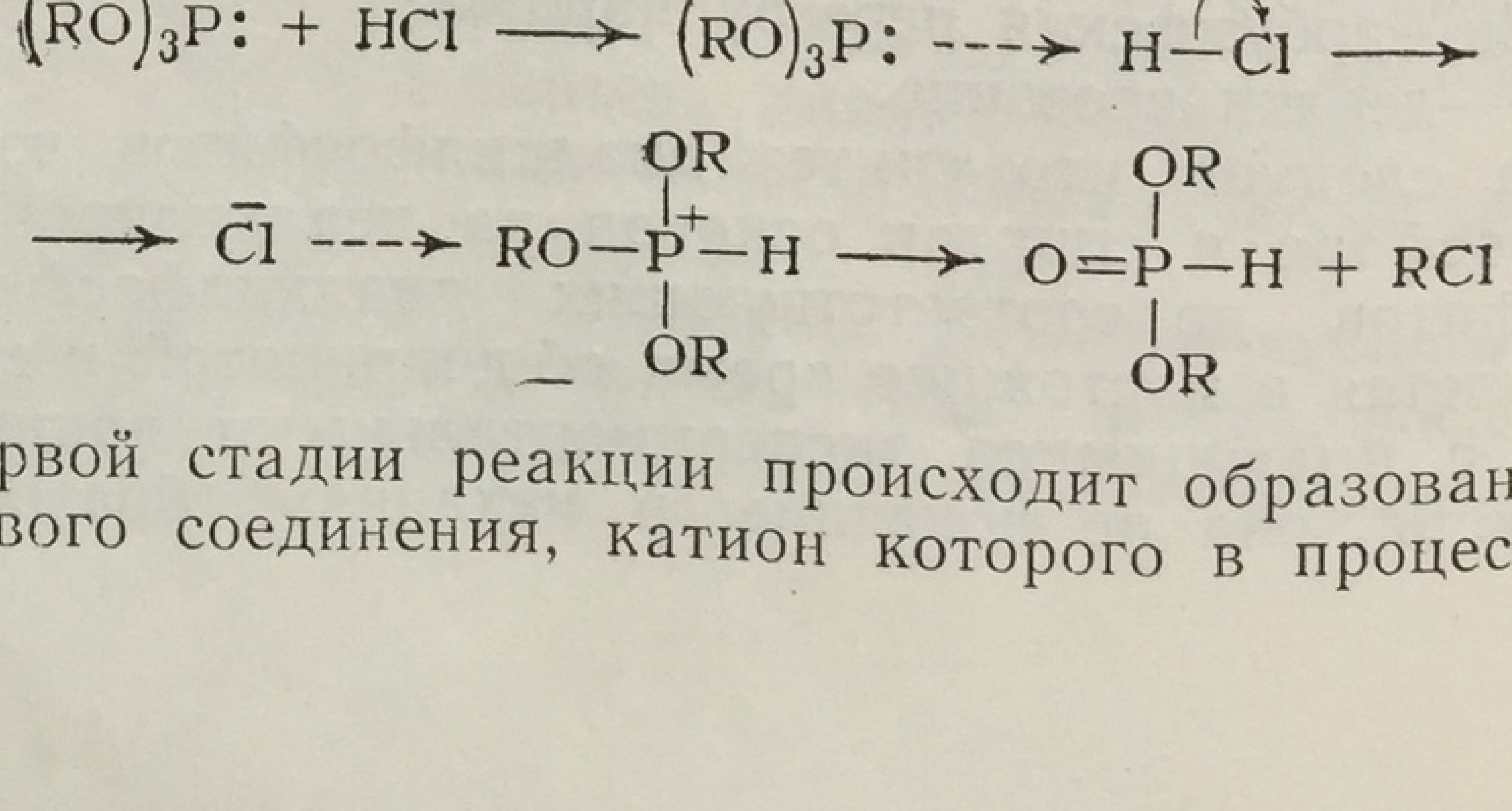
Зависимость скорости деалкилирования эфиров фосфористой кислоты от их строения

Деалкилирование триалкилфосфитов

Триалкилфосфиты деалкилируются, как правило, значительно быстрее диалкилфосфитов[4, 5], что связано с наличием у атома трехвалентного фосфора неподеленной пары электронов, которая, по-видимому, определяет механизм процесса деалкилирования[5, 6].

Скорость деалкилирования триалкилфосфитов зависит от природы радикалов эфирных групп, от деалкилирующего агента и условий реакции (растворителя, концентрации реагентов, температуры).

Механизм реакции деалкилирования не изучен. Высказаны соображения относительно характера этого процесса, которые, по существу, являются дальнейшей детализацией схемы, предложенной А. Е. Арбузовым. Джеррард и Грин[6] приводят следующую схему реакции деалкилирования триалкилфосфитов хлористым водородом:



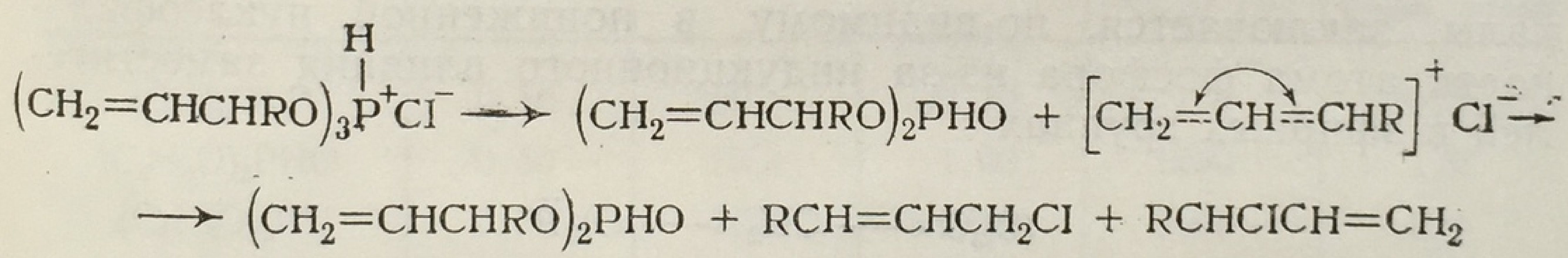
$$(RO)_3P\colon + HCl \longrightarrow (RO)_3P\colon \dashrightarrow H\overset{\frown}{-}Cl \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \bar{Cl} \dashrightarrow RO-\overset{\overset{\displaystyle OR}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle OR}{|}}{\overset{+}{P}}}-H \longrightarrow O{=}\overset{\overset{\displaystyle OR}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle OR}{|}}{P}}-H + RCl$$

На первой стадии реакции происходит образование квазифосфониевого соединения, катион которого в процессе второй стадии взаимодействует с анионом хлора и отщепляет алкильный радикал с образованием диалкилфосфита и хлористого алкила. Вторая стадия реакции протекает по бимолекулярному механизму. Это подтверждается тем, что в процессе деалкилирования галоидоводородными кислотами триалкилфосфитов, полученных из оптически активных спиртов, образуются галоидные алкилы с обращенной конфигурацией[6–11]. Обращение конфигурации имеет место и в процессе арбузовской перегруппировки[6], что подтверждает аналогию в механизмах обеих реакций.

Изучая взаимодействие непредельных спиртов аллильного типа с треххлористым фосфором, а также деалкилирование триалкилфосфитов хлористым водородом, А. Н. Пудовик пришел к выводу[5, 12], что при наличии первичных аллильных радикалов деалкилирование промежуточного квазифосфониевого иона протекает по бимолекулярному механизму, т. е. по схеме предложенной Джеррардом и Грином, а при наличии вторичных аллильных заместителей преобладает мономолекулярный механизм реакции.

В последнем случае промежуточный фосфониевый ион распадается без участия аниона на соответствующий диалкилфосфит и ион карбония, который при взаимодействии с анионом образует смесь изомерных замещенных хлористых аллилов:



$$(CH_2{=}CHCHRO)_3\overset{H}{\overset{|}{P}}{}^{+}Cl^{-} \longrightarrow (CH_2{=}CHCHRO)_2PHO + \left[\overset{\curvearrowright}{CH_2{=}CH{=}CHR}\right]^{+}Cl^{-}\longrightarrow$$

$$\longrightarrow (CH_2{=}CHCHRO)_2PHO + RCH{=}CHCH_2Cl + RCHClCH{=}CH_2$$

$$R = -CH_3 \text{ и } -CH_2CH_2OC_2H_5$$

Обобщая эти результаты, А. Н. Пудовик[12] указывает, что для первичных радикалов вторая стадия арбузовской перегруппировки триалкилфосфитов или их деалкилирования протекает по бимолекулярному механизму, для вторичных радикалов возможны как моно-, так и бимолекулярный механизмы, и для фосфитов с третичными радикалами характерен исключительно мономолекулярный механизм реакции.

Как уже указывалось, скорость деалкилирования сильно зависит от характера радикалов, входящих в эфирные группы, причем и здесь также наблюдается параллелизм между способностью полного эфира фосфористой кислоты к деалкилированию и его активностью в реакции арбузовской перегруппировки. Так, например, триарилфосфиты, пассивные к реагентам, вызывающим арбузовскую перегруппировку, устойчивы к действию деалкилирующих агентов, что дает возможность получать полные ароматические эфиры фосфористой кислоты из треххлористого фосфора и соответствующих фенолов без применения оснований. Также трудно деалкилируются фосфиты, содержащие электроотрицательные заместители в эфирных радикалах. 2,2,2-Трихлорэтанол взаимодействует с треххлористым фосфором с образованием соответствующего триалкилфосфита, который не реагирует с хлористым и бромистым водородом даже в жестких условиях (95—100 °С, 10 *ч*)[13]. То же относится и к триалкилфосфитам, содержащим β-полихлор-[14, 15] и β-полифторзамещенные радикалы[16]. По-видимому, роль электроотрицательного заместителя в β-положении может выполнять и фенильная группа. Так, три-(β,β′-дифенилизопропил)-фосфит, подобно три-(β,β′-дихлоризопропил)-фосфиту[15], относительно устойчив к деалкилированию хлористым водородом. Это соединение образует аддукт с тремя молекулами хлористого водорода, который постепенно разлагается и дает через несколько дней соответствующий диалкилфосфит[17]. Устойчивы к действию хлористого водорода и триалкилфосфиты, имеющие циан-группу в α-положении к эфирной связи* и получаемые из соответствующих циангидринов альдегидов и кетонов[18, 19, 20].

Причина указанной пассивности в реакциях деалкилирования триалкилфосфитов, имеющих электроотрицательные радикалы, заключается, по-видимому, в пониженной нуклеофильности атома фосфора из-за индукционного влияния заместителей в эфирных группах

$$(\mathrm{Cl_3C} \longleftarrow \mathrm{CH_2} \longleftarrow \mathrm{O})_3\ddot{\mathrm{P}}$$

что должно затруднять первую стадию процесса деалкилирования.

Для фосфитов, содержащих сложные разветвленные радикалы, существенное значение имеют также пространственные факторы, хотя их влияние в чистом виде пока еще не изучено. Причина устойчивости ароматических фосфитов к действию галоидоводородов состоит, вероятно, наряду с пониженной

---

* 3-Метилбутин-1-ол-3, являющийся углеродным аналогом циангидрина ацетона, сильно отличается в этом отношении от α-цианированных спиртов. Это соединение при взаимодействии с треххлористым фосфором дает смесь изомерных продуктов деалкилирования триалкилфосфита[21]:

$$\mathrm{CH{\equiv}CC(CH_3)_2OH + PCl_3 \longrightarrow (CH_3)_2CClC{\equiv}CH + CH_2{=}C(CH_3)CH{=}CHCl}$$

В незначительном количестве из реакционной смеси был выделен также диалкилфосфит $[\mathrm{CH{\equiv}CC(CH_3)_2O}]_2\mathrm{PHO}$.

нуклеофильностью атома фосфора, в трудности осуществления второй стадии, т. е. в трудности разрыва связи кислород—ароматический радикал. Интересно отметить, что ароматические фосфиты сравнительно легко деарилируются кислородсодержащими кислотами — фосфористой[22] (130 °С), уксусной[23, 24] (120—130 °С и 150—180 °С) и трифторуксусной[25] (100 °С), причем при взаимодействии с уксусной кислотой смешанных алкилароматических фосфитов происходит преимущественно отщепление ароматического радикала[26]. По-видимому, для кислородсодержащих кислот, в отличие от галоидоводородов, имеет место иной механизм реакции с разрывом связи кислород—фосфор, которая менее прочна в ароматических эфирах по сравнению с алифатическими.

С количественной стороны реакция деалкилирования изучалась в основном на примере триалкилфосфитов. В табл. 1 приведены данные о скорости деалкилирования трибутилфосфита[4].

Таблица 1

Скорости деалкилирования три- и дибутилфосфитов в абсолютном эфире[4] при 25° С

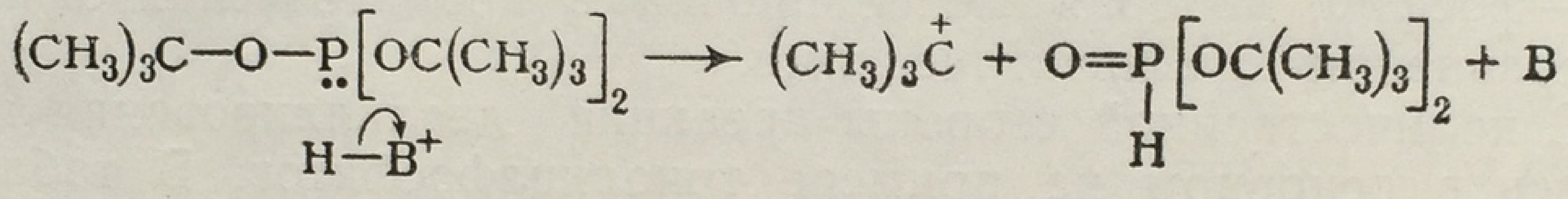
Эфир	Моляльность эфира	Деалкилирующий агент	Моляльность	Время ч	Количество отщепленных радикалов в молях на 1 моль эфира
$(C_4H_9O)_3P$	0,10	HCl	0,10	5	0,5
$(C_4H_9O)_2PHO$	0,50	HCl	1,00	1290	1,0
$(C_4H_9O)_3P$*	0,20	HBr	0,20	0,05	1,0
$(C_4H_9O)_2PHO$	0,25	HBr	0,50	3	1,0
$(C_4H_9O)_2PHO$	0,10	HBr	0,20	224	1,96
$(C_4H_9O)_2PHO$	0,025	HJ	0,05	2	1

---

* Температура — 11 °С.

Как следует из приведенной таблицы, трибутилфосфит в разбавленных растворах деалкилируется хлористым водородом довольно медленно. По данным А. Н. Пудовика[5], при действии хлористого водорода на трибутилфосфит в эфире при комнатной температуре (концентрация фосфита 0,1 н., хлористого водорода 0,5 н.) отщепление одной эфирной группы происходит приблизительно за трое суток. Скорость деалкилирования резко возрастает в отсутствие растворителя. Трибутилфосфит быстро отщепляет одну эфирную группу при пропускании тока хлористого водорода и температуре от —10 до —15 °С.

Наиболее устойчивы к деалкилированию первичные, затем вторичные алкильные группы. До сих пор не удалось получить триалкилфосфитов из незамещенных третичных спиртов. Так, например, *трет*-бутиловый спирт при взаимодействии с треххлористым фосфором в присутствии основания образует не три-, а ди-(*трет*-бутил)-фосфит[7, 27–29]. Предполагают[29], что даже в условиях низкой температуры (—78 °С)[7] образующийся в процессе реакции полный эфир фосфористой кислоты сразу же деалкилируется под влиянием такого слабого деалкилирующего агента, как хлоргидрат пиридина:



$$(CH_3)_3C{-}O{-}\underset{\underset{H-B^+}{\frown}}{\ddot{P}}\left[OC(CH_3)_3\right]_2 \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{C} + O{=}\underset{H}{\underset{|}{P}}\left[OC(CH_3)_3\right]_2 + B$$

$$(CH_3)_3\overset{+}{C} \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + H^+$$

Значительно легче, чем триалкилфосфиты, полученные из первичных и вторичных спиртов, деалкилируются фосфористые эфиры, содержащие α-арил- и α-винилалкильные группы, т. е. радикалы бензильного и аллильного типов. Так, триаллил-, трикротил- и три-(α-метилаллил)-фосфиты при взаимодействии с хлористым водородом в эфирном растворе (концентрация фосфита 0,1 н., хлористого водорода 0,5 н., температура 18—20 °С) за трое суток отщепляют соответственно 1,7; 2,3 и 2,2 эфирных групп[5]. Последние два эфира в отсутствие растворителя очень быстро деалкилируются полностью с образованием фосфористой кислоты (30 *мин* при 20 °С после насыщения хлористым водородом при охлаждении), тогда как триаллилфосфит в тех же условиях дает диаллиловый эфир фосфористой кислоты[5] с выходом 45%. Аналогично три-(1-фенилэтил)-фосфит деалкилируется хлористым водородом почти нацело[17] при —10 °С. То же относится и к фосфитам 1-(нафтил-2′)-этанола и дифенилметанола[17].

Приведенные данные относятся, в основном, к хлористому водороду, представляющему особый интерес в связи с тем, что он образуется при взаимодействии спиртов с треххлористым фосфором. Скорость деалкилирования существенно зависит от деалкилирующего агента. Так, бромистый водород во много раз сильнее хлористого, а иодистый водород намного превосходит бромистый (см. табл. 1)[4, 8–10]. Энергичным деалкилирующим агентом является серная кислота[30]; фосфорная[30], диэтилдитиофосфорная[31] и фосфористая[22, 26] кислоты деалкилируют при нагревании. Менее эффективны органические кислоты*; они требуют продолжительного нагревания[32] при температуре 115—170 °С.

Триалкилфосфиты и их аналоги деалкилируются при взаимодействии с солями щелочных металлов, например с хлористым или бромистым литием[33, 34], причем в результате образуются соответствующие соли диалкилфосфористых кислот. Реакция протекает только при нагревании (100—120 °С):

$$(RO)_3P + LiX \longrightarrow (RO)_2POLi + RX$$

Деалкилирование диалкилфосфитов

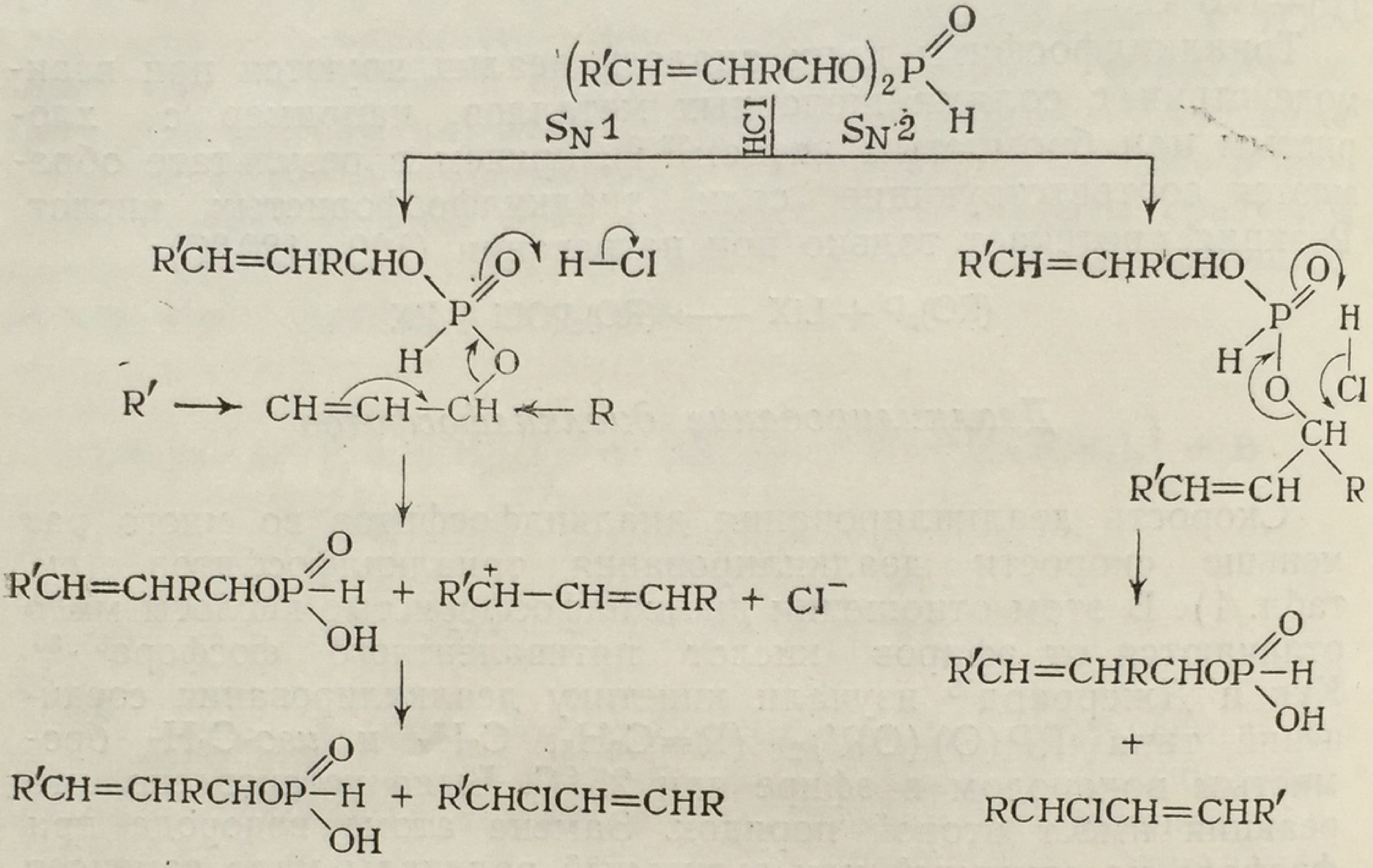
Скорость деалкилирования диалкилфосфитов во много раз меньше скорости деалкилирования триалкилфосфитов (см. табл. 1). В этом отношении диалкилфосфористые кислоты мало отличаются от эфиров кислот пятивалентного фосфора[35, 36]. Кук и Джеррард[36] изучали кинетику деалкилирования соединений типа $RP(O)(OR')_2$ ($R = C_2H_5$, C_3H_7 и *изо*-C_3H_7 бромистым водородом в эфире при 25 °С. Было установлено, что реакция имеет второй порядок. Замена атома водорода при фосфоре на этильный или октильный радикалы мало изменяет константу скорости отщепления первой алкильной группы и несколько больше влияет на скорость отщепления второй алкильной группы. Кемпбелл и Чадвик[37] исследовали кинетику деалкилирования диизопропилфосфита. Ими показано, что с хлористым водородом реакция протекает по второму порядку относительно хлористого водорода:

$$(RO)_2PHO + HCl \rightleftarrows (RO)_2PHO\cdot HCl \xrightarrow{HCl} ROP(OH)_2\cdot HCl + RCl$$

Деалкилирование диалкилфосфитов, содержащих радикалы оптически активных спиртов, протекает, как и в случае полных эфиров, с обращением конфигурации[8–10]. В литературе отсутствуют работы, посвященные выяснению механизма деалкилирования. А. Н. Пудовик[5] предполагает, что процесс может быть связан или с предварительным таутомерным превращением и последующим деалкилированием таутомерной формы с трехвалентным атомом фосфора, или, что более вероятно, с непосредственным воздействием деалкилирующего агента (хлористого водорода) на таутомерную форму с пятивалентным атомом фосфора. Вторую возможность автор разбирает на примере фосфитов, содержащих непредельные радикалы.

---

* Необходимо указать, что точная сравнительная характеристика деалкилирующей силы этих агентов отсутствует.


(R'CH=CHRCHO)₂P(=O)H
S_N1
HCl
S_N2
R'CH=CHRCHO
P
O
H—Cl
H
O
R' → CH=CH—CH ← R
R'CH=CHRCHOP(=O)(—H)OH + R'C⁺H—CH=CHR + Cl⁻
R'CH=CHRCHOP(=O)(—H)OH + R'CHClCH=CHR
R'CH=CHRCHO
O
P
H
H
O
Cl
CH
R'CH=CH
R
R'CH=CHRCHOP(=O)(—H)OH
+
RCHClCH=CHR'

В каждом конкретном случае механизм реакции должен определяться строением радикалов, входящих в эфирные группы. Электронодонорные заместители, увеличивающие электронную плотность на кислородном атоме фосфорильной группы, облегчают реакцию деалкилирования и увеличивают ее скорость. Диаллилфосфит деалкилируется легче диалкилфосфитов. Особенно легко протекает реакция для фосфитов с вторичными непредельными и жирноароматическими радикалами, например изобутенильным[5] или α-арилалкильным[8, 17] (см. также стр. 278). β-Фенилалкильные радикалы, напротив, устойчивы к деалкилированию[17]. Чрезвычайно легко отщепляется также *трет*-бутильный[27–29] и 2-этинилизопропильный[21] радикалы (см. также стр. 276, 278). Спирты, содержащие приведенные выше радикалы, при взаимодействии с треххлористым фосфором образуют соответствующие хлористые алкилы и фосфористую кислоту[5, 7, 8, 17, 21, 38]. Неопентильная группа, напротив оказалась устойчивой. Так, динеопентилфосфит не деалкилируется при пропускании тока бромистого или иодистого водорода[39] при температуре 15 °С. β-Этилмеркаптоэтильная группировка легко отщепляется при действии хлористого водорода[40].

Вторая алкильная группа в диалкилфосфитах отщепляется труднее, чем первая. Например, для диэтилфосфита отношение констант скоростей отщепления первого и второго этильного радикала[36] (реакция с бромистым водородом в эфире) составляет примерно 13.

Ряд активности деалкилирующих агентов для диалкилфосфористых кислот тот же, что и для триалкилфосфитов. Карбоновые кислоты, например, деалкилируют диалкилфосфиты* при температуре 111—220 °С (в основном 150—200 °С) в зависимости от строения, причем отношение констант скорости первого и второго деалкилирования (диэтилфосфит — уксусная кислота, 150 °С) равно примерно 3.

Диалкилфосфиты, подобно триалкилфосфитам, деалкилируются при действии солей щелочных металлов. Например, дибензилфосфит при нагревании (100 °С в течение 2 *ч*) с хлористым литием в этилцеллозольве образует литиевую соль бензилфосфористой кислоты[42].

Взаимодействие спиртов с треххлористым фосфором в отсутствие оснований

Взаимодействие спиртов с треххлористым фосфором является наиболее распространенным, основным способом получения диалкилфосфитов, так как он прост и дает удовлетворительные выходы. Как метод синтеза эта реакция получила широкое признание лишь в середине текущего столетия, несмотря на то что некоторые диалкилфосфиты были синтезированы по этому методу еще в прошлом веке. Важную роль в этом отношении сыграли работы Сондерса с сотрудниками[43–45], которые нашли оптимальные условия синтеза и получили с высокими выходами ряд диалкилфосфористых кислот.

Впервые взаимодействие треххлористого фосфора с безводным этиловым спиртом было осуществлено в 1854 г. Раильтоном[46], который ошибочно принял продукт реакции за триэтилфосфит. К тем же результатам пришел в 1868 г. и Вихельхаус[47]. Ф. Милобендзский[48] в 1898 г. впервые показал, что при взаимодействии изопропилового спирта с треххлористым фосфором образуется не триизопропилфосфит, а диизопропилфосфористая кислота. Этот результат, по мнению Ф. Милобендзского, можно объяснить спецификой изопропилового спирта как вторичного спирта. Позднее Н. Левитский[49] получил аналогичным путем диэтилфосфористую кислоту. А. Е. Арбузов[3] показал ошибочность выводов Раильтона и дал приведенную в начале главы схему образования диалкилфосфитов из спиртов и треххлористого фосфора, а также из триалкилфосфитов и хлористого водорода. В последние годы химические реакции в системе спирт—треххлористый фосфор были изучены Джеррардом с сотрудниками[7] на примере взаимодействия треххлористого фосфора с бутиловым спиртом*. При прибавлении спирта к треххлористому фосфору сначала происходит ступенчатое замещение атомов хлора на алкоксильные радикалы:

---

* Отметим, что реакция деалкилирования диалкилфосфитов карбоновыми кислотами была предложена как метод этерификации последних[41].

$$ROH + PCl_3 \longrightarrow ROPCl_2 + HCl$$

$$ROH + ROPCl_2 \longrightarrow (RO)_2PCl + HCl$$

$$ROH + (RO)_2PCl \longrightarrow (RO)_3P + HCl$$

$$(RO)_3P + HCl \longrightarrow (RO)_2PHO + RCl$$

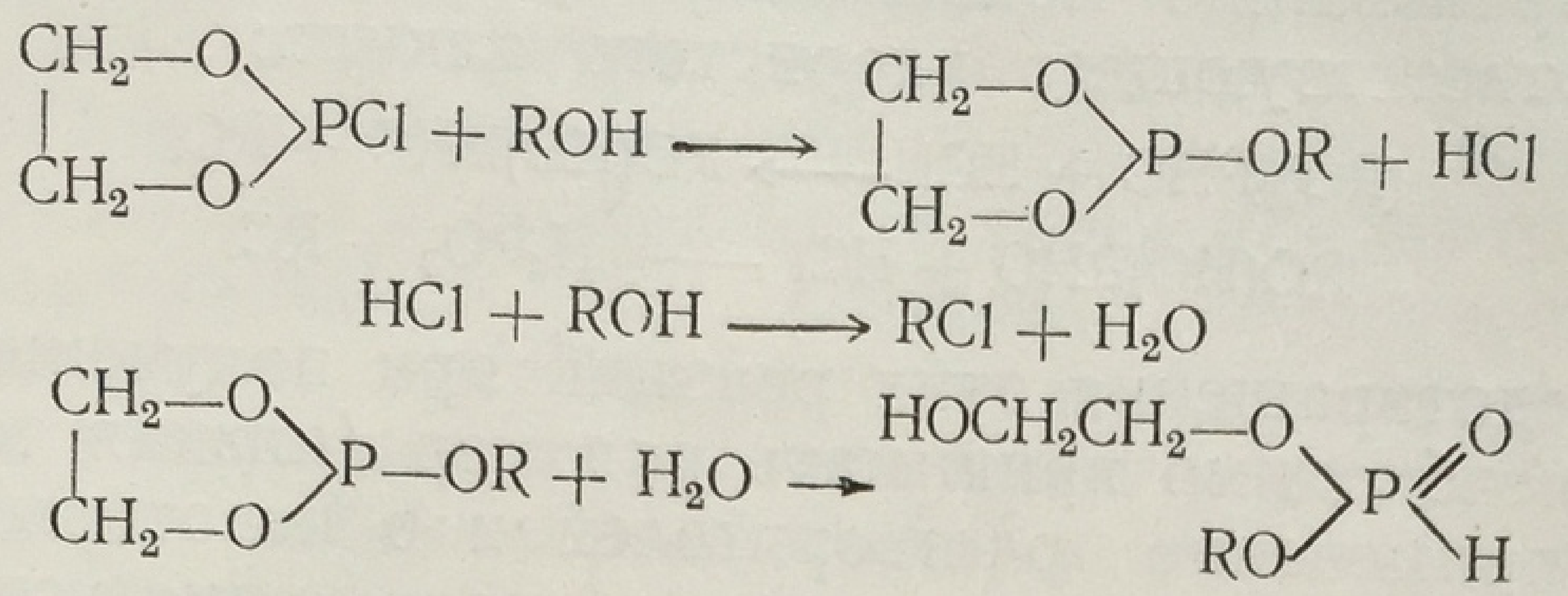
При взаимодействии одного моля спирта с одним молем треххлористого фосфора образуется в основном алкилдихлорфосфит $ROPCl_2$ и в меньшей степени диалкилхлорфосфит $(RO)_2PCl$ и, вероятно, триалкилфосфит, количество которых возрастает при дальнейшем прибавлении спирта. Одновременно идут реакции деалкилирования алкоксильных производных хлористым водородом, причем деалкилируется почти исключительно триалкилфосфит, так как взаимодействие алкилдихлор- и диалкилхлорфосфитов, а также диалкилфосфитов с хлористым водородом при комнатной или более низкой температуре протекает значительно медленнее (см.[4, 7] и табл. 1). Таким образом, в системе 1 *моль* спирта—1 *моль* треххлористого фосфора образуется в основном алкилдихлорфосфит $ROPCl_2$ и в меньшей степени — диалкилхлорфосфит, $(RO)_2PCl$ и диалкилфосфит. При увеличении количества спирта в системе будет возрастать количество диалкилфосфита, которое при молярном соотношении спирта и треххлористого фосфора 3 : 1 достигнет максимума. В этом случае реакцию можно представить следующим суммарным уравнением:

$$3ROH + PCl_3 \longrightarrow (RO)_2PHO + RCl + 2HCl$$

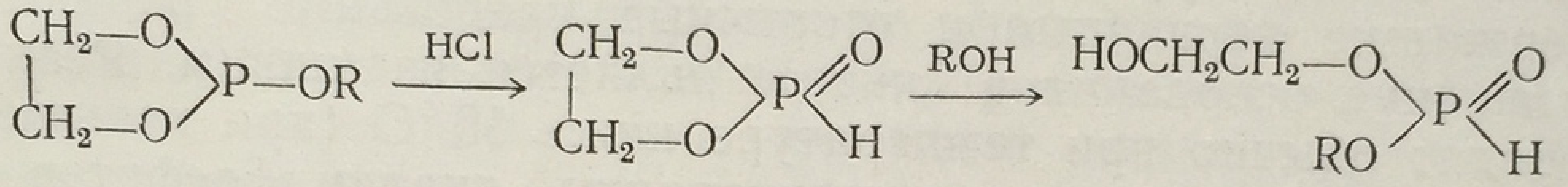
Взаимодействие хлористого водорода с первичными спиртами, приводящее к образованию воды и соответствующего галоидного алкила, столь незначительно, что обычно его не принимают во внимание (этой реакцией нельзя, однако, пренебрегать при взаимодействии с третичными и некоторыми вторичными спиртами). Е. Л. Гефтер[50] из этиленхлорфосфита и спиртов получил алкил-β-оксиэтилфосфиты и объяснил их образование гидролизом соответствующих циклических эфиров этиленгликоля водой, возникающей при реакции спиртов с хлористым водородом:

---

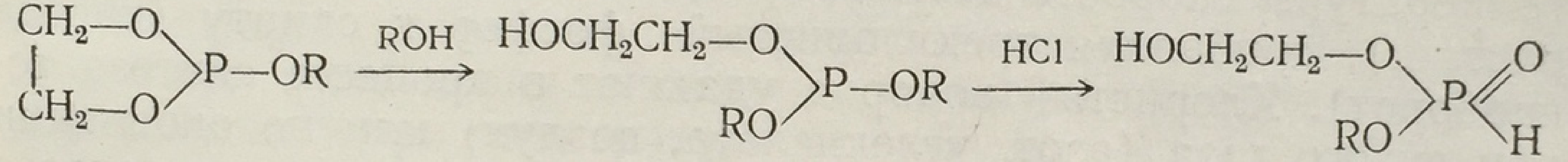
* Взаимодействие спиртов с различными галогенидами трехвалентного фосфора изучалось Джеррардом с сотрудниками и в более ранних работах[8–11, 39].



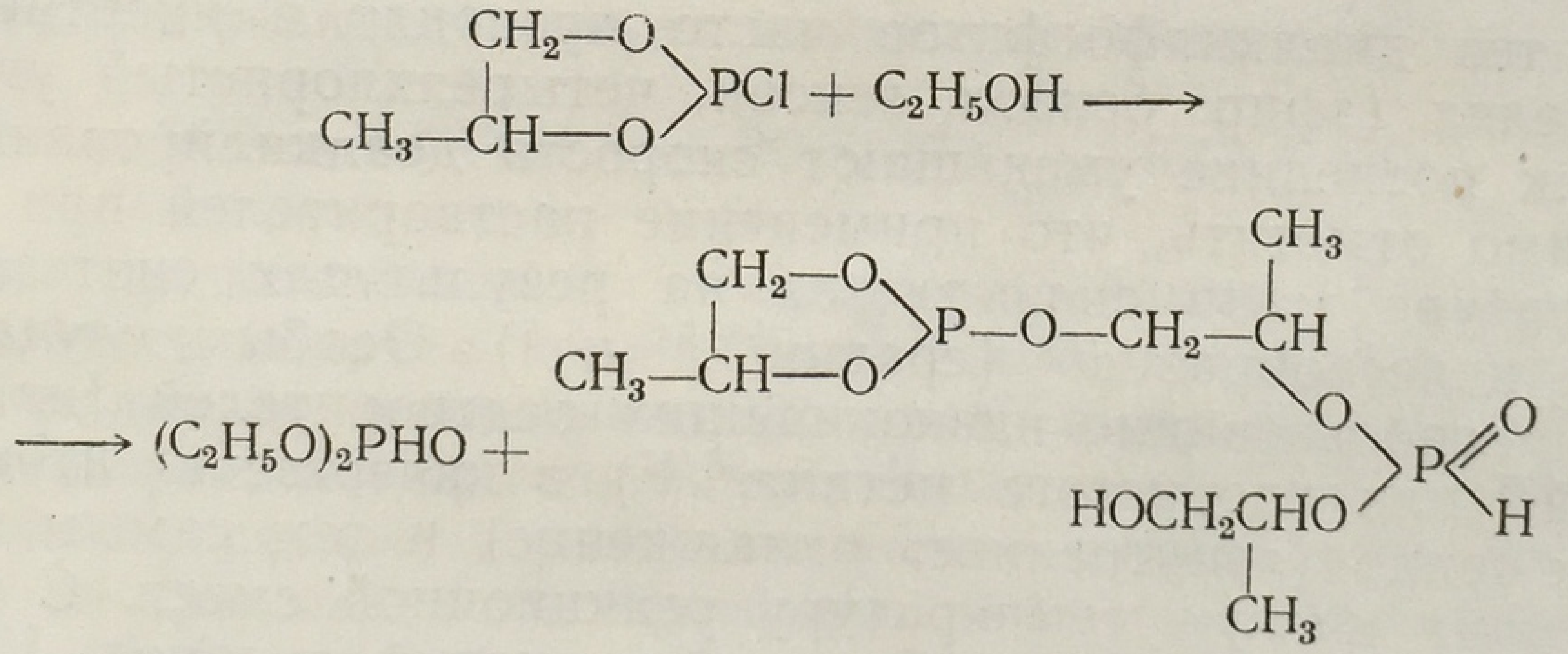
Необходимо отметить, что образование алкил-β-оксиэтилфосфитов может быть объяснено другими схемами, в основе которых лежит реакция переэтерификации, например:



или



Интересно, что в более ранеей работе[51] при алкоголизе пропиленхлорфосфита этиловым спиртом был получен диэтилфосфит, который является конечным продуктом переэтерификации, и фосфит более сложного строения:



При увеличении количества спирта выход диэтилфосфита возрастал до 48—58,5%. Эти факты являются убедительными доводами в пользу схем, основанных на реакции переэтерификации.

Из приведенных данных следует, что основным фактором при синтезе диалкилфосфористых кислот путем взаимодействия треххлористого фосфора со спиртами является различие в скоростях деалкилирования три- и диалкилфосфитов. Естественно, что этот способ может быть применен только в случае легко деалкилирующихся триалкилфосфитов (см. стр. 275 и далее). Большое значение для выбора наилучших условий синтеза имеет скорость деалкилирования диалкилфосфитов. В системе, содержащей хлористый водород и диалкилфосфит, могут протекать реакции дальнейшего деалкилирования, которые приведут к образованию моноалкилфосфитов, фосфористой кислоты и соответствующего хлористого алкила:

$$(RO)_2PHO + HCl \longrightarrow RO(HO)PHO + RCl$$

$$RO(HO)PHO + HCl \longrightarrow H_3PO_3 + RCl$$

Для предотвращения этих реакций при получении диалкилфосфитов необходимо принимать ряд мер (низкая температура реакции, применение растворителей и в некоторых случаях оснований), без соблюдения которых невозможно успешное осуществление синтеза. Если диалкилфосфит устойчив при комнатной температуре к действию хлористого водорода (эфиры, содержащие первичные и вторичные предельные радикалы), применение основания в синтезе является излишним. Реакцию проводят обычно при температуре ниже 10 °С (при повышении температуры скорость деалкилирования диалкилфосфитов возрастает), прибавляя треххлористый фосфор к спирту (иногда наоборот). Хлористый водород удаляют в процессе синтеза током сухого газа (азот, углекислота, воздух) или по окончании реакции вакуумированием. Для полного удаления хлористого водорода через диалкилфосфит пропускают ток сухого аммиака[43, 44, 52].

Синтез диалкилфосфитов часто проводят в инертных растворителях (эфир, бензол, гексан, четыреххлористый углерод), так как последние уменьшают скорость деалкилирования. Необходимо отметить, что применение растворителей при низкой температуре мало сказывается на результатах синтеза и не всегда целесообразно[43] (сравни[53, 54] и [5]). Особым случаем является использование низкокипящих растворителей (например, бутана[55] или хлористого метила[56, 57]) в качестве агентов, отводящих тепло («внутреннее» охлаждение) и тем самым поддерживающих низкую температуру реакционной смеси. С парами растворителя удаляется также и хлористый водород. Интересным способом удаления хлористого водорода является проведение реакции в кипящих* неполярных растворителях (гексане[58, 59] или четыреххлористом углероде[43, 60–62]). Низкая растворимость хлористого водорода в этих условиях обеспечивает постоянное его удаление из зоны реакции, а малая концентрация хлористого водорода в растворе сводит к минимуму реакции деалкилирования.

При соответствующем подборе растворителей (углеводороды, циклопарафины, высшие простые эфиры, фторуглеводороды) можно добиться того, что образующийся диалкилфосфит будет отслаиваться и непрерывно удаляться из реакционной смеси[63].

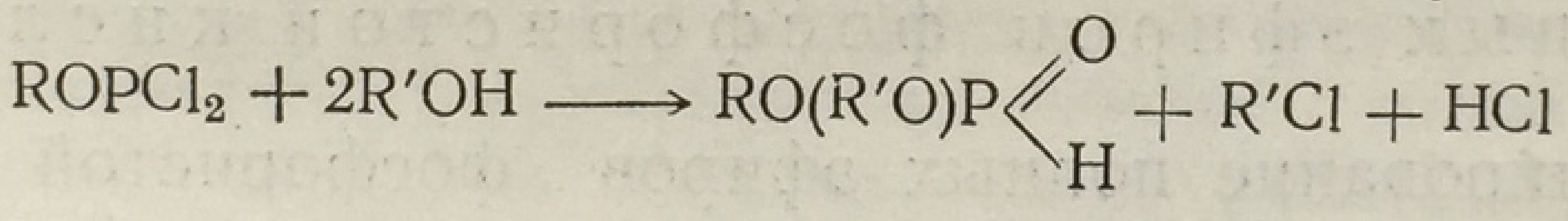
---

* Смешение реагентов проводят иногда при температуре ниже температуры кипения и кипятят смесь по окончании этой операции.

Синтез диалкилфосфитов, неустойчивых к действию хлористого водорода, необходимо проводить в присутствии оснований*. В дополнение к приведенным выше примерам радикалов, легко отщепляющихся под влиянием хлористого водорода (α-арилалкильные, *трет*-бутильный, α-замещенные радикалы аллильного типа), следует указать, что в присутствии оснований проводят синтез дибензилфосфита[66, 67] и его аналогов[34, 68], а также (+)-ди-(β-октил)-фосфита[69].

В присутствии оснований синтезируют также фосфиты, содержащие β-этилмеркаптоэтильные радикалы[40]. Соединения подобного типа в противоположность их кислородным аналогам[70, 71] не удается получить без оснований. Применение основания при получении диаллилфосфита повышает выход последнего[72], однако синтез может быть осуществлен и в отсутствие агентов, связывающих хлористый водород[5, 73]; высокий выход был получен при проведении реакции в четыреххлористом углероде[61] и в толуоле[74] при температуре от —30 до —20 °С.

Описанный метод используют и для получения диалкилфосфитов с различными радикалами[75, 76]. В этом случае вместо треххлористого фосфора применяют алкилдихлорфосфит, который вводят в реакцию с двумя молями соответствующего спирта:



$$\mathrm{ROPCl_2 + 2R'OH \longrightarrow RO(R'O)P\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + R'Cl + HCl}$$

Для предотвращения переэтерификации рекомендуют[75] использовать спирт с количеством атомов углерода, меньшим, чем в радикале алкилдихлорфосфита, и проводить перегонку продуктов реакции при возможно более низкой температуре.

Диалкилфосфиты с разноименными радикалами получают иногда из треххлористого фосфора и смеси соответствующих спиртов (2 : 1), причем в избытке берут низший спирт[77, 78].

Для синтеза диалкилфосфитов обычно применяют безводные спирты. В последние годы появились сообщения[54, 58, 79–81], в основном патенты, согласно которым для получения диалкилфосфористых кислот используют водные спирты (молярное соотношение спирта и воды 2 : 1 или несколько большее).

---

* Описан[64] синтез низших диалкифосфитов с применением аммиака для связывания выделяющегося хлористого водорода. Реакция проводится в избытке соответствующего спирта при pH=6; выходы диалкилфосфитов 75—90%. Милобендзский и Сахновский[65] применили пиридин при получении диалкилфосфитов из спиртов и треххлористого фосфора в эфире. Эти способы не имеют преимуществ по сравнению с синтезами в отсутствие оснований.

А. Е. и Б. А. Арбузовы с сотрудниками[54] предложили удобный способ синтеза диэтилфосфита взаимодействием 96%-ного спирта с треххлористым фосфором. Применение воды снижает расход спиртов. Процессы деалкилирования триалкилфосфитов в таких системах, по-видимому, не играют основной роли в образовании диалкилфосфористых кислот, и решающее значение приобретают процессы гидролиза.

Простота описанного метода синтеза диалкилфосфитов делает возможным его использование в качестве промышленного способа получения этих соединений[82]. В настоящее время предложены непрерывные процессы синтеза разнообразных дизамещенных фосфитов с использованием как безводных, так и водных спиртов[80, 81, 83]. Кемпбелл, Чадвик и Кауфман[83] приводят простую технологическую схему получения диалкилфосфитов. Взаимодействие спиртов с треххлористым фосфором происходит в распылительном сопле в вакууме, жидкие и газообразные продукты быстро выводятся из зоны реакции и разделяются при помощи системы колонн. Преимущества этого способа — его непрерывность, отсутствие растворителя и минимальное использование охлаждения. Быстрое разделение хлористого водорода и диалкилфосфита предотвращает деалкилирование последнего.

Деалкилирование и деарилирование полных эфиров фосфористой кислоты

Деалкилирование полных эфиров фосфористой кислоты с целью получения соответствующих вторичных фосфитов применялось только в некоторых специальных случаях[22, 31]. Этот способ в общем не может конкурировать с методом прямого синтеза дизамещенных фосфитов из алифатических спиртов и треххлористого фосфора. Большее значение имеет аналогичная реакция деарилирования в ряду ароматических производных фосфористой кислоты.

Для деалкилирования использовались различные агенты: галоидоводороды[5, 7, 17, 31, 39], серная[30], фосфорная[30], диэтилдитиофосфорная[31], фосфористая[22, 26] и различные органические кислоты[32]. В препаративных целях наибольший интерес представляют, по-видимому, те кислоты, которые дают низкокипящие эфиры, например галоидоводороды или уксусная кислота. Особое значение имеет фосфористая кислота, так как при использовании ее в качестве деалкилирующего агента происходит только перераспределение радикалов эфирных групп без их удаления, и в результате реакции получается только один продукт:

$$2(RO)_3P + H_3PO_3 \longrightarrow 3(RO)_2PHO$$

Взаимодействием фосфористой кислоты с 2-хлорзамещенными триалкилфосфитами, полученными из окисей олефинов и треххлористого фосфора, синтезированы с высокими выходами соответствующие дизамещенные фосфиты[22]:

$$2(ClCHRCH_2O)_3P + H_3PO_3 \longrightarrow 3(ClCHRCH_2O)_2PHO$$

Этот способ был использован также для получения незамещенных моно- и диалкилфосфитов[84].

Реакция деарилирования является удобным препаративным методом получения диарилфосфористых кислот, ранее весьма труднодоступных. Триарилфосфиты при нагревании с фосфористой кислотой при 130 °C образуют соответствующие диарилфосфиты[22, 85]. Для деарилирования была использована также уксусная кислота[23, 24]. Различные варианты реакции деалкилирования и деарилирования фосфористой кислотой и моноалкилфосфитом были применены для синтеза смешанных алкиларилфосфористых кислот[26].

МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ ГИДРОЛИЗА ПРОИЗВОДНЫХ СИММЕТРИЧНОЙ ФОРМЫ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ (ТРИАЛКИЛФОСФИТОВ, ДИАЛКИЛХЛОРФОСФИТОВ И ИХ АРОМАТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ)

Синтез диалкил- и диарилфосфитов при помощи реакций гидролиза полных эфиров фосфористой кислоты или хлорангидридов дизамещенных фосфористых кислот является хорошим дополнением к методам, основанным на деалкилировании триалкилфосфитов. Этот способ особенно удобен в тех случаях, когда соответствующие полные эфиры или хлорангидриды являются доступными веществами, например могут быть получены из спиртов и треххлористого фосфора без применения оснований. К таковым относятся устойчивые к действию хлористого водорода фосфиты, полученные из β-полихлор- или полифторзамещенных спиртов, фенолов, а также циангидринов альдегидов и кетонов (см. стр. 275, 276). Гидролиз эфиров и хлорангидридов неоднократно использовался и для получения циклических кислых эфиров фосфористой кислоты.

Скорость гидролиза эфиров фосфористой кислоты

Гидролиз триалкилфосфитов осуществил впервые А. Е. Арбузов[3, 86]. Он показал, что триалкилфосфиты (за исключением триметилфосфита) довольно устойчивы к гидролизу водой (даже при 100 °C) и быстро гидролизуются до соответствующих диалкилфосфитов при действии подкисленной воды.

Закономерности гидролиза полных эфиров фосфористой кислоты, в частности зависимость скорости реакции от строения радикалов эфирных групп, изучены недостаточно. А. Е. Арбузов и М. Г. Имаев[87, 88] исследовали скорость гидролиза некоторых триалкилфосфитов и трифенилфосфита. Было показано, что гидролиз в гетерогенной среде (триалкилфосфит—бидистиллят) зависит от величины радикала эфирной группы (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительные скорости гидролиза полных эфиров фосфористой кислоты при 25 °С

Полные эфиры фосфористой кислоты	Время омыления (в *мин*) для различных глубин омыления			
	25%	50%	75%	100%
$(CH_3O)_3P$	8	8—9	10	61
$(C_2H_5O)_3P$	68—75	81—82	90	240
$(C_3H_7O)_3P$	75—810	840—850	870	1110
$(C_4H_9O)_3P$	2010	2110	2140	2400
$(C_6H_5O)_3P$	245	265	285	~365

Реакция является каталитической и ускоряется продуктами гидролиза, в частности диалкилфосфитами (табл. 3). В присутствии органических и неорганических оснований скорость гидролиза падает (исключение составляет трифенилфосфит).

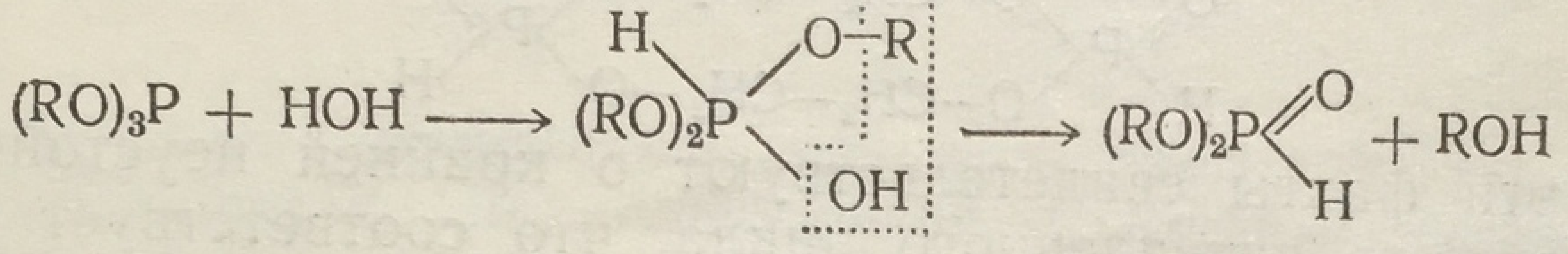
Таблица 3

Скорость гидролиза триэтилфосфита в присутствии добавок диэтилфосфита и едкого натра при 25 °С

Добавки	Время омыления (в *мин*) для различных глубин омыления			
	25%	50%	75%	100%
Без добавки	68—75	81—82	90	240
$(C_2H_5O)_2PHO$ (0,05 *моль* на 1 *моль* эфира)	до 5	до 5	7	50
NaOH (0,0004 *моль* на 1 *моль* эфира)	450	490	515	680

Реакция замедляется также в присутствии ацетона, возможно, за счет связывания им диалкилфосфита. В спирте гидролиз триалкилфосфитов протекает энергично с саморазогреванием. Скорость гидролиза в диоксане не может быть выражена ни уравнением первого порядка, ни уравнением автокаталитической реакции.

Механизм гидролиза не изучен. А. Е. Арбузов предложил[3] следующую схему гидролиза триалкилфосфитов (на примере триметилфосфита):

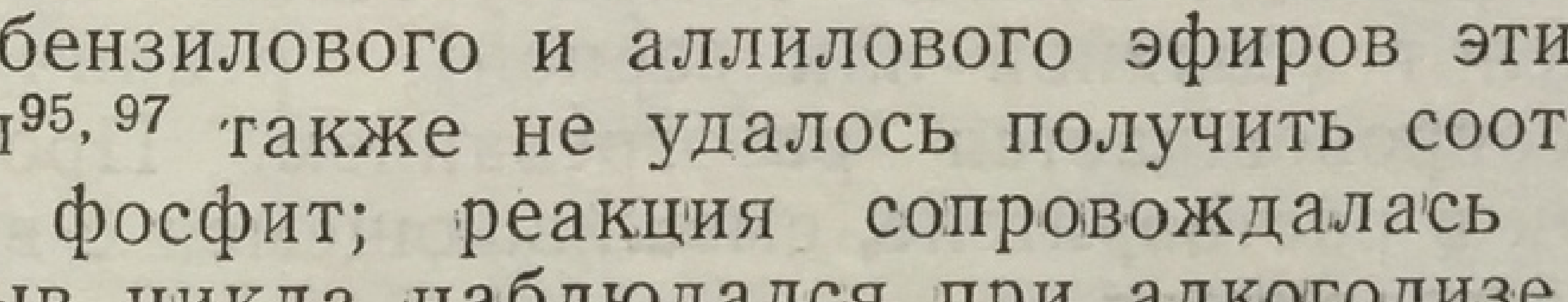


Имеются указания, что гидролиз в кислой и щелочной средах как три-, так и диалкилфосфитов, полученных из оптически активных спиртов, протекает в основном с сохранением конфигурации исходных спиртов[17, 35, 89]. Это указывает на О-ацильный разрыв эфирной связи.

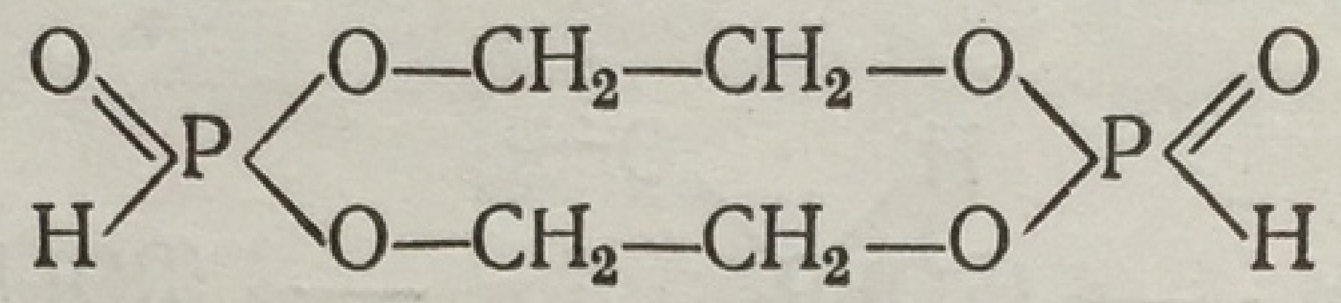
В противоположность триалкилфосфитам диалкилфосфиты довольно устойчивы к гидролизу в слабокислой и нейтральной средах и быстро гидролизуются до солей моноалкилфосфористых кислот в щелочной среде[2]. Скорость реакции при этом настолько велика, что диалкилфосфиты можно медленно титровать спиртовой щелочью как одноосновные кислоты[51, 90]. Так же быстро гидролизуются и диалкилтиофосфиты[91].

Гидролиз полных эфиров фосфористой кислоты

Гидролизом триалкилфосфитов с целью получения соответствующих дизамещенных эфиров широко пользовались в ряду циклических производных фосфористой кислоты. Реакция с водой, как и с другими реагентами (галоидные алкилы, галоиды), может протекать или с сохранением, или с разрушением циклической структуры эфира фосфористой кислоты[31, 92–99]. Наименее устойчивым оказался незамещенный пятичленный цикл этиленфосфита. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова и Н. И. Ризположенский[92, 100] при гидролизе эфиров этиленфосфористой кислоты выделили продукты размыкания цикла — соответствующие алкил-β-оксиэтилфосфиты:



Гидролизом бензилового и аллилового эфиров этиленфосфористой кислоты[95, 97] также не удалось получить соответствующий циклический фосфит; реакция сопровождалась полимеризацией[97]. Разрыв цикла наблюдался при алкоголизе этиленхлорфосфита[50] (см. стр. 282). Гидролиз последнего также, по-видимому, не приводит (судя по константам) к этиленфосфиту[51]. При переэтерификации диэтилфосфита гликолем[101] и при взаимодействии треххлористого фосфора с гликолем[60] образуется не этиленфосфит, а бифункциональное производное, содержащее десятичленный цикл:



Все эти факты свидетельствуют о крайней неустойчивости незамещенного пятичленного цикла, что соответствует поведению эфиров этиленгликольфосфористой кислоты в реакциях с галоидными алкилами и галоидами[100, 102].

Этиленфосфит был синтезирован при гидролизе фенилэтиленфосфита[99] и деалкилированием бензилэтиленфосфита хлористым водородом[31]. Заметим, что при арбузовской перегруппировке бензилэтиленфосфита также не происходит размыкания цикла[97]. В связи со сказанным выше интересно отметить, что фенил- и бензилэтиленфосфиты сильно различаются по скорости гидролиза: фенильная группа отщепляется при 20 °С на 100% за 2 *мин*, тогда как бензильная группа[31] отщепляется за 10 *мин* только на 11%.

Более устойчивым является незамещенный шестичленный цикл; гидролиз бензилового эфира триметиленгликольфосфористой кислоты[97] и ее амида[94] приводит к соответствующему триметиленгликольфосфиту. Стабильность циклических производных сильно возрастает при введении в цикл заместителей, причем наиболее устойчивыми являются циклические эфиры, полученные из третичных гликолей, затем из вторичных и, наконец, из первичных. Эта закономерность обратна той, которая наблюдается в ряду нециклических эфиров фосфористой кислоты.

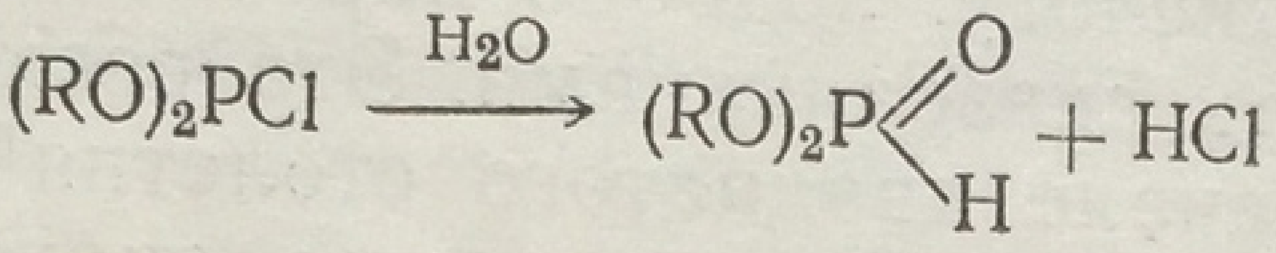
Введение заместителей в цикл сильно стабилизирует даже пятичленные циклические эфиры. Гидролиз таких соединений обычно не сопровождается размыканием цикла[100].

Помимо циклических производных, при помощи гидролиза были получены дифенил-[103, 104] и диалкилфосфиты с разноименными радикалами[87, 105]. Последние были синтезированы из смешанных триалкилфосфитов типа $(RO)_2POR'$, причем при гидролизе всегда отщепляется радикал с наименьшим числом атомов углерода.

Гидролиз проводят обычно в присутствии каталитических количеств кислот (соляной или серной); реакция протекает энергично и сопровождается разогреванием. Процесс можно проводить как в растворителе, смешивающемся с водой, так и в отсутствие растворителя.

Гидролиз диалкил- и диарилхлорфосфитов

Значительно чаще для получения дизамещенных эфиров фосфористой кислоты используют гидролиз соответствующих монохлорангидридов:



$$(RO)_2PCl \xrightarrow{H_2O} (RO)_2P\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}} + HCl$$

Эта реакция применялась для получения циклических[51, 106] и нециклических[107] диалкилфосфитов, различных хлор-[107–110] и цианзамещенных производных[18, 111] фосфористой кислоты, а также дифенилфосфита[107, 112] и некоторых аналогов дибензилфосфита[113]. Реакцию проводят в мягких условиях действием эквимолекулярного количества воды на соответствующий хлорфосфит в растворителе (эфир, диоксан, иногда без растворителя) в присутствии основания или без него, в зависимости от устойчивости эфирных групп к деалкилирующему действию хлористого водорода.

МЕТОДЫ ЭТЕРИФИКАЦИИ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ, АЛКИЛИРОВАНИЯ ЕЕ СОЛЕЙ И ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ДИАЛКИЛФОСФИТОВ

Методы, основанные на этерификации фосфористой кислоты и превращениях производных ее несимметричной формы, получили сравнительно небольшое распространение, за исключением реакции переэтерификации диалкилфосфитов, которая находит в последние годы все более широкое применение.

Впервые изучением этерификации фосфористой кислоты занимался Сакс[49]. Имеются патентные данные[114, 115] по этерификации фосфористой кислоты высшими спиртами в толуоле с азеотропной отгонкой воды:

$$2ROH + H_3PO_3 \longrightarrow (RO)_2PHO + 2H_2O$$

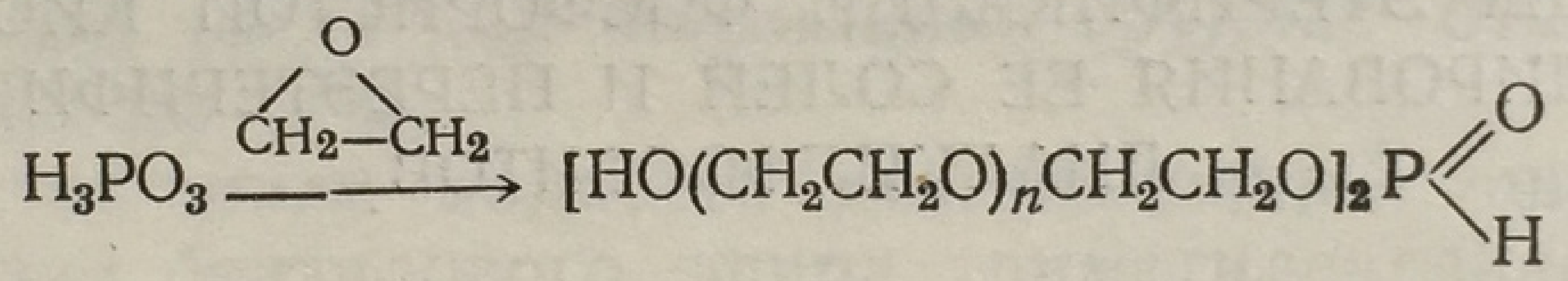
При этом наряду с диалкилфосфитами образуется некоторое количество моноалкилфосфитов.

Более подробно этерификация фосфористой кислоты изучена в последние годы К. А. Петровым с сотрудниками[271]. Показано, что этерификация приводит к высоким выходам диалкилфосфитов только в случае высших спиртов (от бутилового и выше). При использовании низших спиртов выходы диалкилфосфитов невелики. Реакция во всех случаях проводилась в растворителях (бензол, толуол, ксилол) с азеотропной отгонкой воды в присутствии катализаторов (серная кислота, ацетат калия, фосфорная кислота, хлористый цинк). Из растворителей лучшие результаты дал ксилол, из катализаторов — серная кислота и ацетат калия. Высшие спирты использовали примерно в стехиометрических количествах, избыток спирта не оказывал существенного влияния на выход диалкилфосфита.

Фосфористую кислоту, подобно карбоновым кислотам, можно этерифицировать диазоалканами. Эта реакция впервые была осуществлена в начале двадцатого столетия[116] и имеет до настоящего времени чисто теоретическое значение, за исключением нескольких специальных случаев, где она применялась в препаративных целях. Так, например, при взаимодействии фосфористой кислоты с фенил- и дифенилдиазометанами были получены соответственно дибензил- и дибензгидрилфосфиты[117]:

$$2C_6H_5CHN_2 + H_3PO_3 \longrightarrow (C_6H_5CH_2O)_2PHO + 2N_2$$
$$2(C_6H_5)_2CN_2 + H_3PO_3 \longrightarrow [(C_6H_5)_2CHO]_2PHO + 2N_2$$

Диалкилфосфиты образуются при взаимодействии фосфористой кислоты с окисями олефинов и их азотистыми или сернистыми аналогами[118]. При избытке окиси олефина реакция протекает сложно с образованием смеси веществ:



$$H_3PO_3 \xrightarrow{\overset{O}{CH_2-CH_2}} [HO(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2O]_2P\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H}$$

$n = 1,2,3$ и т. д.

Для получения индивидуальных веществ этот метод не использовался.

Способы синтеза диалкилфосфитов, основанные на алкилировании солей фосфористой кислоты галоидными алкилами или диалкилсульфатами, не получили распространения. Михаэлисом и Беккером[119] было осуществлено алкилирование фосфита свинца иодистым этилом. В послелние годы описан лишь синтез диметилфосфита[120] из фосфита натрия и диметилсульфата:

$$Na_2HPO_3 + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow (CH_3O)_2PHO + Na_2SO_4$$

Реакция переэтерификации является удобным способом получения высших диалкилфосфитов[121–126], имеющих в молекуле одинаковые или различные радикалы, а также циклических производных фосфористой кислоты[101]. В качестве исходных веществ используют диалкилфосфиты низших спиртов, обычно диэтилфосфит. Реакцию проводят при нагревании диалкилфосфита со спиртом в присутствии катализатора (или без него) с отгонкой низкокипящего спирта. В качестве катализаторов применяют щелочные (алкоголяты металлов[124, 125]) и кислые (фосфорная кислота[123]) агенты. Описана также переэтерификация диметил- и диэтилфосфитов ненасыщенными спиртами в присутствии воды или солей некоторых металлов[127].

Преимущество метода переэтерификации заключается в том, что он дает возможность получать диалкилфосфиты с ацидофобными радикалами, например дифурфурилфосфит[276], а также фосфиты с различными функциональными группами. Синтез подобных соединений из треххлористого фосфора и соответствующих спиртов часто не дает удовлетворительных результатов.

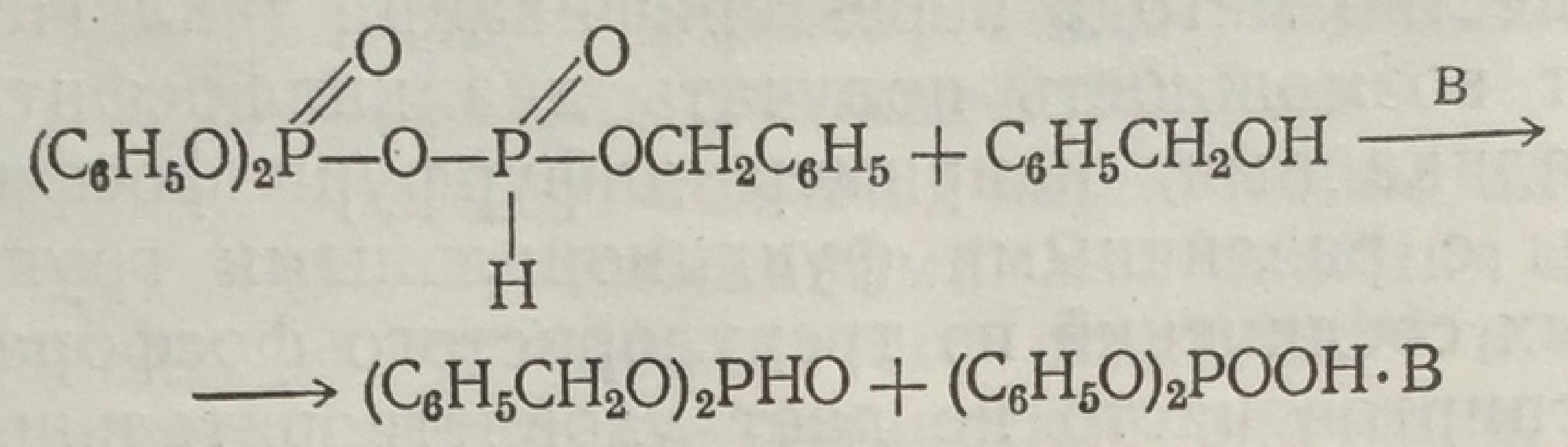
Легкость переэтерификации зависит как от строения диалкилфосфита, так и от структуры спирта, вводимого в реакцию. Чем электрофильнее радикал спирта, т. е. чем кислее спирт, используемый для переэтерификации, тем труднее протекает реакция и ниже выход соответствующего диалкилфосфита. Наоборот, чем электрофильнее радикал фосфита, тем легче протекает его переэтерификация[276]. Так, диэтилфосфит переэтерифицируется дециловым спиртом при 160—170 °С, ди-(β-хлорэтил)-фосфит при 140—150 °С, а ди-(β-фторэтил)-фосфит при 120—130 °С. Еще легче переэтерифицируется дифенилфосфит[277]. Реакция протекает при температуре около 100 °С без отгонки фенола, причем внесение катализатора не изменяет скорости процесса. Выходы диалкилфосфитов почти количественные.

Реакция переэтерификации в ряду дизамещенных эфиров фосфористой кислоты впервые была применена Косолаповым[121] для синтеза смешанных диалкилфосфитов. В этом случае используют эквимолекулярные соотношения спирта и диалкилфосфита. Предложен также другой метод, который является разновидностью реакции переэтерификации и основан на перераспределении радикалов двух разноименных диалкилфосфитов[128]:

$$(RO)_2PHO + (R'O)_2PHO \longrightarrow 2RO(R'O)PHO$$

НЕКОТОРЫЕ СПЕЦИФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Интересный метод синтеза смешанных дизамещенных фосфитов разработан Тоддом с сотрудниками[129, 130]. Метод заключается в ацилировании спиртов ангидридом двух различных по силе кислот, одна из которых является моноалкилфосфористой. При этом спирт ацилируется более слабой кислотой. Соответствующим подбором можно добиться, чтобы такой кислотой всегда была замещенная фосфористая кислота. Так, при взаимодействии ангидрида бензилфосфористой и дифенилфосфорной кислот с бензиловым спиртом в присутствии основания (В) образуется дибензилфосфит:



$$(C_6H_5O)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-O-\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}-OCH_2C_6H_5 + C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{\text{В}} (C_6H_5CH_2O)_2PHO + (C_6H_5O)_2POOH\cdot \text{В}$$

Реакция протекает при комнатной температуре. В качестве основания применяют 2,6-лутидин. Метод был разработан и использован для синтеза смешанных фосфитов, содержащих сложные нуклеозидные остатки[129–136].

Следует отметить, что подобные соединения не удалось получить карбодиимидным методом. При обработке нуклеозида (2′,3′-O-изопропилиденаденозина) монобензилфосфитом в присутствии ди-*п*-толилкарбодиимида в пиридине были получены лишь следы соответствующего дизамещенного фосфита[137].

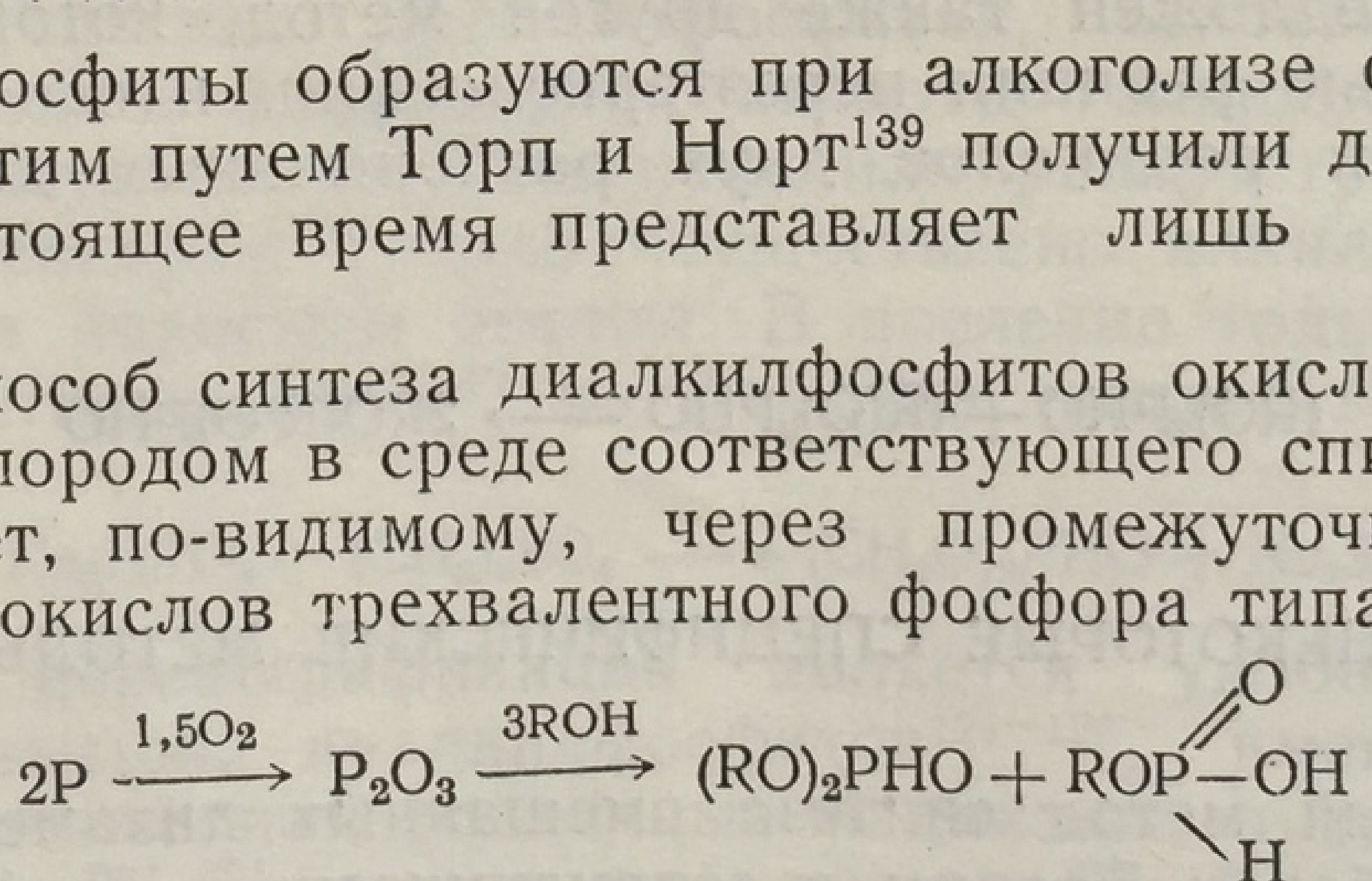
Позднее аналогичный способ был использован для получения смешанных диалкилфосфитов[138]. Диэтилхлорфосфат при взаимодействии с натриевой солью моноалкилфосфита дает соответствующий ангидрид, который при алкоголизе и последующей обработке щелочью образует смешанный диалкилфосфит. Выходы в расчете на обе стадии составляют 30—60%:

$$(RO)_2POCl + NaO(R'O)PHO \longrightarrow (RO)_2P(O)OP(O)(H)OR' + NaCl$$

$$(RO)_2P(O)OP(O)(H)(OR') + R''OH \xrightarrow{NaOH} R'O(R''O)PHO + (RO)_2POONa$$

Диалкилфосфиты образуются при алкоголизе фосфористого ангидрида. Этим путем Торп и Норт[139] получили диэтилфосфит. Метод в настоящее время представляет лишь исторический интерес.

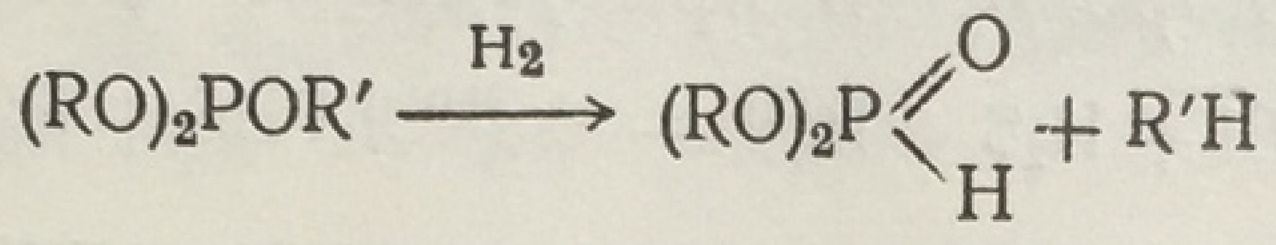
Описан способ синтеза диалкилфосфитов окислением белого фосфора кислородом в среде соответствующего спирта[140]. Реакция протекает, по-видимому, через промежуточную стадию образования окислов трехвалентного фосфора типа P_2O_3:



$$2P \xrightarrow{1{,}5O_2} P_2O_3 \xrightarrow{3ROH} (RO)_2PHO + RO\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}-OH$$

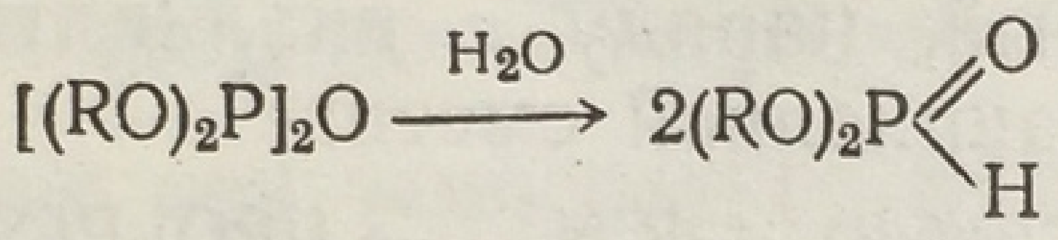
Этот метод, вероятно, может представлять интерес для промышленности, так как в нем отсутствует стадия предварительного превращения фосфора в треххлористый фосфор.

Упомянутые в начале обзора способы получения диалкилфосфитов, заключающиеся в гидрогенолизе триалкилфосфитов и гидролизе тетраалкилпирофосфитов, не имеют в настоящее время практического значения. Реакция гидрогенолиза, очень часто используемая в ряду производных пятивалентного фосфора, еще не применялась для получения соединений трехвалентного фосфора. По-видимому, она может иметь препаративное значение в некоторых специальных случаях:



$$(RO)_2POR' \xrightarrow{H_2} (RO)_2P\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H} + R'H$$

То же относится и к гидролизу тетраалкилпирофосфитов. Эта реакция, впервые описанная А. Е. Арбузовым и А. И. Разумовым[141], интересна тем, что соответствующий диалкилфосфит является единственным продуктом гидролиза:



$$[(RO)_2P]_2O \xrightarrow{H_2O} 2(RO)_2P\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H}$$

Разработаны способы получения кремневых аналогов диалкилфосфитов — бис-(триалкилсилил)-фосфитов[142], которые отличаются от методов получения соответствующих углеродистых производных. Так, при нагревании триалкилметоксисиланов с фосфористой кислотой в атмосфере инертного газа образуются бис-(триалкилсилил)-фосфиты и выделяется метиловый спирт:

$$2R_3SiOCH_3 + H_3PO_3 \longrightarrow (R_3SiO)_2PHO + 2CH_3OH$$

Другой способ синтеза этих соединений заключается во взаимодействии фосфористой кислоты с триалкилхлорсиланами:

$$2R_3SiCl + H_3PO_3 \longrightarrow (R_3SiO)_2PHO + 2HCl$$

Бис-(триалкилсилил)-фосфиты отличаются большой термической стойкостью; они устойчивы к действию хлористого водорода при нагревании, но гидролизуются водой и разлагаются спиртами.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ДИАЛКИЛТИОФОСФИТОВ И ИХ АНАЛОГОВ

Сернистые аналоги диалкилфосфитов — диалкилтиофосфиты типа $(RO)_2PHS$, впервые были получены одним из нас, совместно с Т. А. Мастрюковой[143], взаимодействием низших сульфидов фосфора (P_4S_7, P_4S_6, P_4S_5 и сплава фосфора с серой) со спиртами. Эти соединения были выделены наряду с диалкилдитиофосфатами $(RO)_2PSSH$ и триалкилдитиофосфатами $(RO)_2PSSR$. Впоследствии диалкилтиофосфиты были получены А. Н. Пудовиком с сотрудниками[144] из гексасульфида фосфора P_4S_6 и Макайвором с сотрудниками[145] из гептасульфида фосфора P_4S_7.

В 1955 г. Михальский предложил другой метод синтеза диалкилтиофосфитов[146, 147], аналогичный реакции гидролиза диалкилхлорфосфитов и основанный на взаимодействии последних с сероводородом в присутствии третичных оснований:

$$(RO)_2PCl + H_2S + R'_3N \longrightarrow (RO)_2PHS + R'_3N \cdot HCl$$

Сила основания оказывает существенное влияние на ход процесса[148]. Реакция протекает по приведенной схеме только в присутствии слабых оснований типа пиридина. При использовании сильных оснований (например, триэтиламина) процесс осложняется побочной реакцией образования тетраалкилтиопирофосфита, который, наряду с диалкилтиофосфитом, может быть выделен из реакционной смеси:

$$(RO)_2PHS + ClP(OR)_2 + R'_3N \longrightarrow [(RO)_2P]_2S + R'_3N \cdot HCl$$

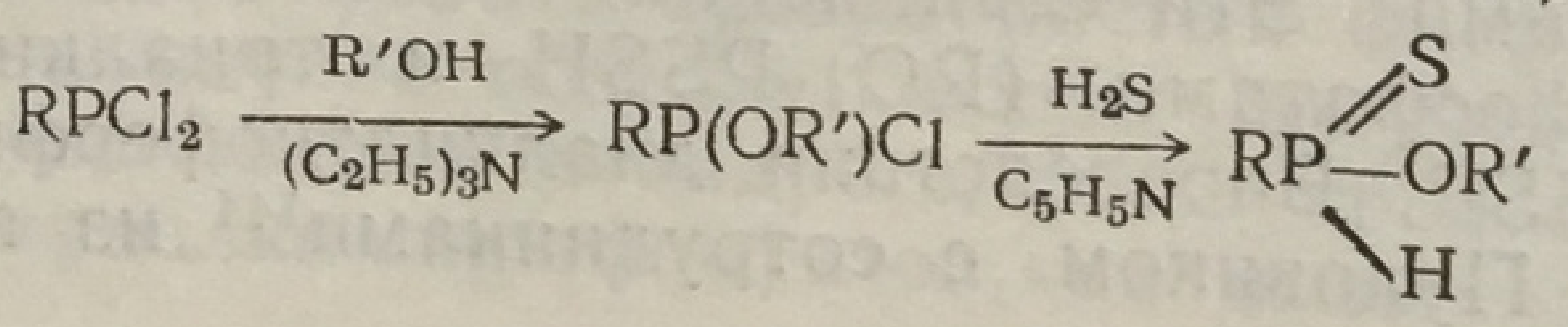
Однако, так как тетраалкилтиопирофосфиты расщепляются при взаимодействии с сероводородом, их образования можно избежать, применяя избыток последнего:

$$[(RO)_2P]_2S + H_2S \xrightarrow{R'_3N} 2(RO)_2PHS$$

Этим методом был получен ряд соединений, содержащих различные алифатические, ароматические и гетероциклические радикалы[149]. Реакцию проводят при температуре 20 °C в различных растворителях (бензол, толуол, ацетон, метилэтилкетон, эфир, тетрагидрофуран). В качестве оснований используют пиридин, диметиланилин, триэтиламин. Недавно В. С. Абрамов и В. К. Хайруллин[150] сообщили, что применение основания в ряде случаев не является обязательным. Этим способом ими были синтезированы некоторые полихлорзамещенные диалкилтиофосфиты и дифенилтиофосфит.

Михальский и Кравецкий[151] взаимодействием диэтилхлорфосфита с селеноводородом в присутствии основания получили диалкилселенофосфит.

Впоследствии этот метод был применен для получения аналогов диалкилтиофосфитов, содержащих фосфоруглеродную связь. Были синтезированы кислые эфиры этил- и фенилтиофосфинистых кислот[272]. Необходимые для этого хлорангидриды RP(OR′)Cl получались из этил- или фенилдихлорфосфинов и без выделения использовались на следующей стадии:



$$RPCl_2 \xrightarrow[(C_2H_5)_3N]{R'OH} RP(OR')Cl \xrightarrow[C_5H_5N]{H_2S} RP(=S)(OR')H$$

Как показали недавно К. А. Петров с сотрудниками[273], в реакции с сероводородом могут быть использованы не только хлорангидриды кислот трехвалентного фосфора, но и их амиды:

$$(RO)_2PN(C_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2S} (RO)_2PHS$$

Этим способом с выходами 50—80% были получены диалкилтиофосфиты и кислые эфиры метил- и фенилтиофосфинистых кислот.

В 1959 г. Ямасаки[152, 153] опубликовал метод синтеза диалкилтиофосфитов из диалкилфосфитов, заключающийся в замене атома кислорода фосфорильной группы на серу при действии пятисернистого фосфора:

$$(RO)_2PHO \xrightarrow{P_2S_5} (RO)_2PHS$$

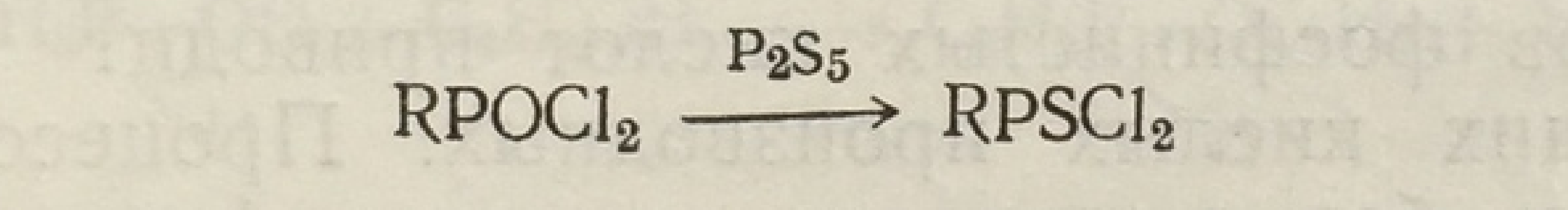
Процесс проводят при температуре не выше 120 °С; выходы диалкилтиофосфитов составляют 25—55%. В дальнейшем этот способ был применен для получения кислых эфиров метилтиофосфинистой кислоты[274]. Эта реакция аналогична ранее предложенному одним из нас и Н. Н. Годовиковым[154] методу синтеза хлорангидридов алкилтиофосфиновых кислот путем замены кислорода фосфорильной группы на серу:

$$RPOCl_2 \xrightarrow{P_2S_5} RPSCl_2$$

Для синтеза диалкилтиофосфитов с разными радикалами А. Н. Пудовик и Н. И. Хлюпина[38] использовали реакцию переэтерификации. Эта реакция в ряду диалкилтиофосфитов протекает труднее, чем в случае их кислородных аналогов, и требует нагревания до температуры 150—165 °С и применения катализатора (фосфорная кислота).

МЕТОДЫ СИНТЕЗА КИСЛЫХ ЭФИРОВ ФОСФИНИСТЫХ КИСЛОТ

Кислые эфиры фосфинистых кислот являются аналогами диалкилфосфитов, в которых один алкоксильный радикал замещен на алкил или арил. Методы синтеза этих соединений аналогичны способам получения дизамещенных фосфитов. Обычно для получения кислых эфиров фосфинистых кислот используют алкил- и арилдихлорфосфины, которые при взаимодействии со спиртами дают соответствующие кислые эфиры:



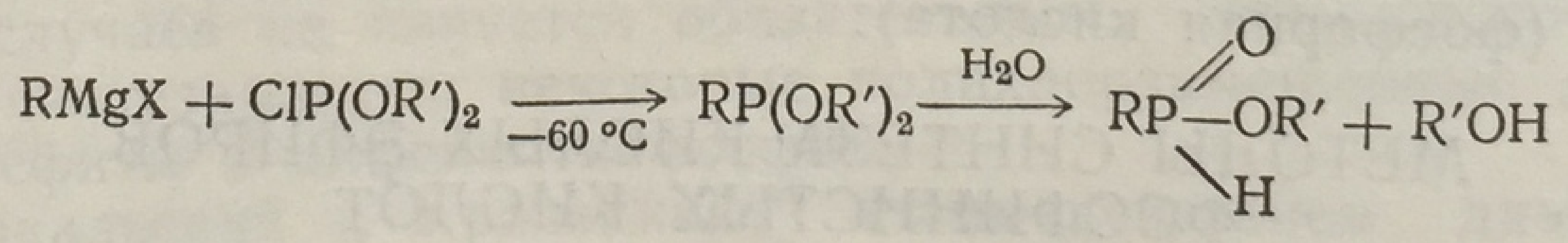
$$RPCl_2 + 2R'OH \longrightarrow RP(=O)(H){-}OR' + R'Cl + HCl$$

Практически доступными являются этил- и фенилдихлорфосфины, которые почти исключительно и использовались для этих целей. Ряд кислых эфиров этилфосфинистой кислоты был получен Б. А. Арбузовым и Н. И. Ризположенским[155], Михальским и Сковронской[156], а также Анандом и Тоддом[34]. Аналогично были синтезированы соответствующие производные фенилфосфинистой кислоты[157–159].

Использование растворителя при реакции этилдихлорфосфина со спиртами повышает выход кислых эфиров этилфосфинистой кислоты[156].

Получен также ряд кислых эфиров метилфосфинистой кислоты[160]. Обычно синтез кислых эфиров фосфинистых кислот проводят в отсутствие основания, однако некоторые авторы рекомендуют использовать 1 *моль* органического основания[160–162].

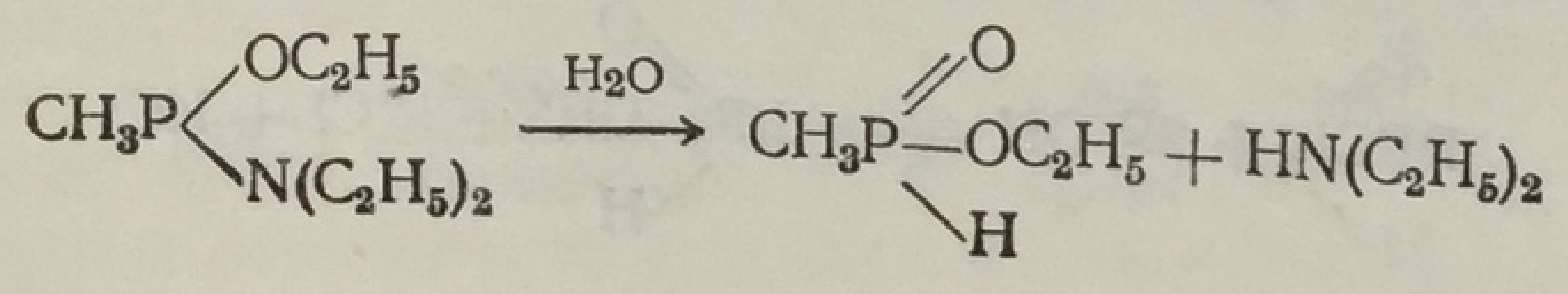
Авторам настоящей статьи совместно с Чжан Жун-юем[163] удалось разработать сравнительно простой общий метод синтеза кислых эфиров фосфинистых кислот, в котором в качестве исходных соединений используются не труднодоступные алкилдихлорфосфины, а соответствующие полные эфиры фосфинистых кислот, легко получаемые из диалкилхлорфосфитов и магний-[164] или литийорганических[165] соединений. Гидролиз полных эфиров фосфинистых кислот приводит к получению соответствующих кислых производных. Процесс может быть осуществлен и без выделения полных эфиров фосфинистых кислот, а именно, действием воды или раствора хлористого аммония на реакционную смесь, образующуюся в результате взаимодействия диалкилхлорфосфита с магнийорганическим соединением:



$$RMgX + ClP(OR')_2 \xrightarrow[-60\ ^{\circ}C]{} RP(OR')_2 \xrightarrow{H_2O} RP(=O)(OR')H + R'OH$$

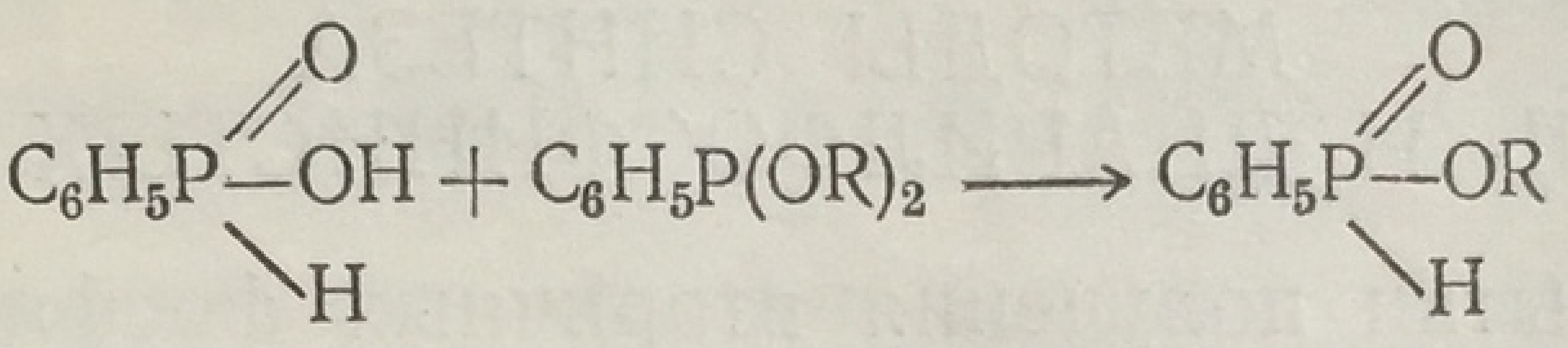
Этим методом были получены различные кислые эфиры фосфинистых кислот, в том числе и содержащие непредельные радикалы при атоме фосфора[166, 167]. Позднее аналогичный способ синтеза был опубликован Зандером[168].

Гидролизом амида этилового эфира метилфосфинистой кислоты был получен соответствующий моноэтиловый эфир, но с низким выходом[275]:

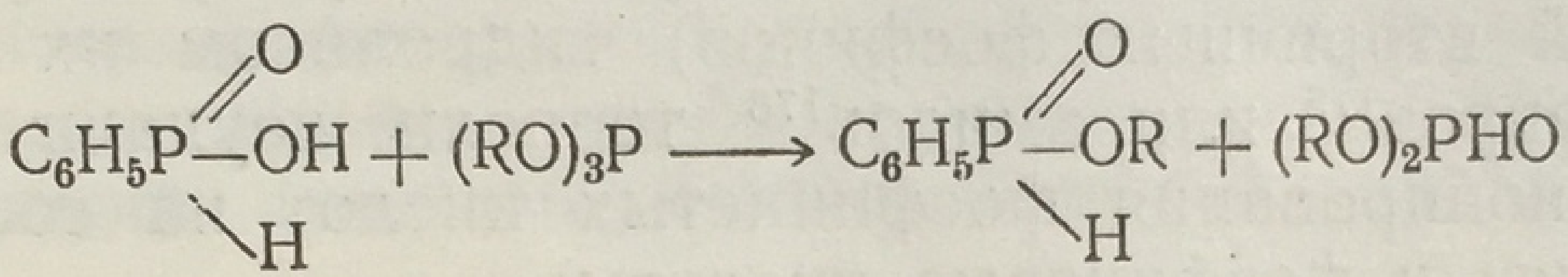


$$CH_3P(OC_2H_5)N(C_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3P(=O)(OC_2H_5)H + HN(C_2H_5)_2$$

Для синтеза кислых эфиров фенилфосфинистой кислоты используют реакцию алкилирования фенилфосфинистой кислоты полными эфирами той же кислоты[169] или триалкилфосфитами[287]:



$$C_6H_5\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}-OH + C_6H_5P(OR)_2 \longrightarrow C_6H_5\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}-OR$$

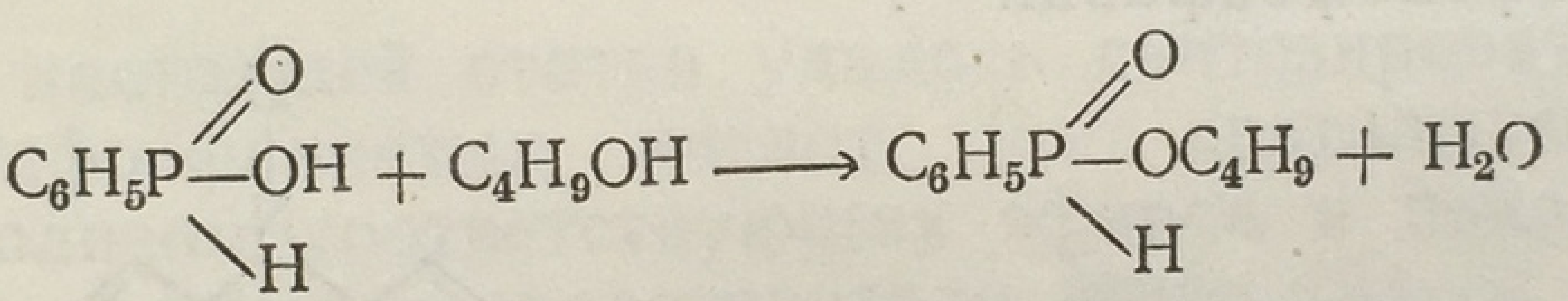


$$C_6H_5\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}-OH + (RO)_3P \longrightarrow C_6H_5\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}-OR + (RO)_2PHO$$

Этот способ аналогичен описанному выше методу деалкилирования триалкил- и триарилфосфитов фосфористой кислотой.

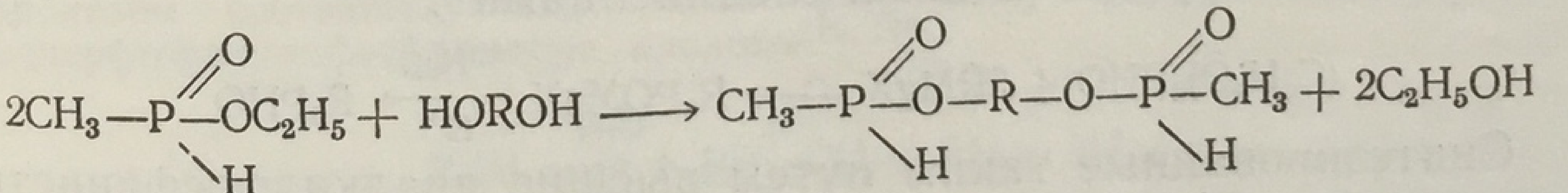
Ананд и Тодд[34] для получения соответствующего кислого эфира использовали реакцию деалкилирования дибензилового эфира фенилфосфинистой кислоты хлористым литием.

Описана также этерификация фенилфосфинистой кислоты бутиловым спиртом в бензоле с азеотропной отгонкой воды[271]:



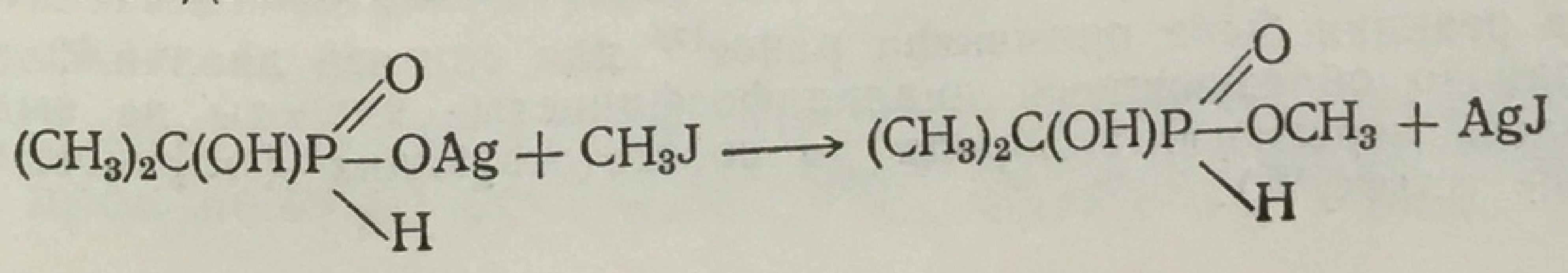
$$C_6H_5\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}-OH + C_4H_9OH \longrightarrow C_6H_5\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}-OC_4H_9 + H_2O$$

Ряд кислых эфиров метилфосфинистой кислоты синтезирован К. А. Петровым, Э. Е. Нифантьевым и Р. Г. Гольцовой[170] переэтерификацией этилового эфира метилфосфинистой кислоты. Из исследованных катализаторов наилучшим оказался натрий. В реакцию переэтерификации легче всего вступают первичные спирты, затем вторичные; эфиры третичных спиртов получить не удалось. При использовании гликолей были синтезированы соответствующие бифункциональные производные[171]:



$$2CH_3-\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}-OC_2H_5 + HOROH \longrightarrow CH_3-\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}-O-R-O-\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}-CH_3 + 2C_2H_5OH$$

Для получения кислых эфиров фосфинистых кислот была использована и реакция алкилирования солей соответствующих кислот галоидными алкилами[172, 173], например[172]



$$(CH_3)_2C(OH)\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}-OAg + CH_3J \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}-OCH_3 + AgJ$$

Этерификацией арилфосфинистых кислот диазометаном были получены соответствующие метиловые эфиры[283]:

$$ArP(O)(H)OH + CH_2N_2 \longrightarrow ArP(O)(H)OCH_3 + N_2$$

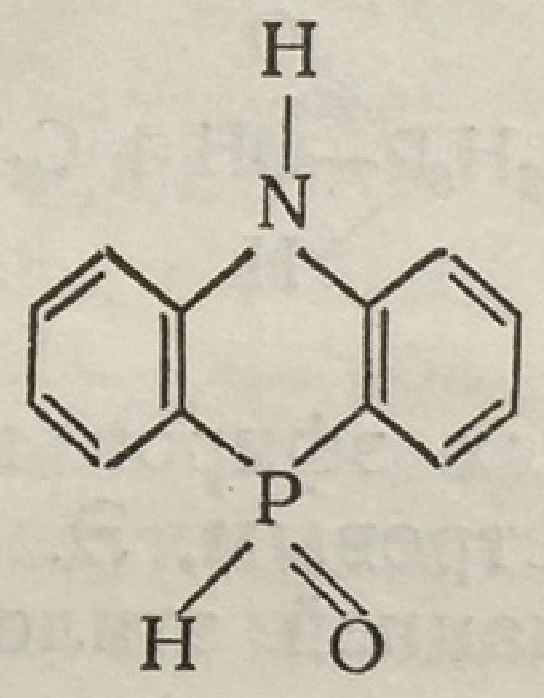
МЕТОДЫ СИНТЕЗА ДИАЛКИЛ- И ДИАРИЛФОСФИНИСТЫХ КИСЛОТ

Ранние попытки получения вторичных фосфинистых кислот (или окисей вторичных фосфинов) гидролизом их хлорангидридов[174], эфиров[175] или амидов[176] терпели неудачи вследствие диспропорционирования фосфинистых кислот на соответствующие фосфины и фосфиновые кислоты:

$$R_2PHO \longrightarrow R_2PH + R_2POOH$$

После этих работ в литературе утвердилось представление о неустойчивости вторичных фосфинистых кислот[177], хотя некоторые из них и были получены в качестве промежуточных продуктов при синтезе диалкилфосфиновых кислот[178, 179]. Только в двух случаях были синтезированы стабильные соединения: бис-(*п*-диметиламинофенил)-фосфинистая кислота[180] и 10-окси-5,10-дигидрофенофосфазин[181]:

$[\textit{п}\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4]_2PHO$,



Лишь в 1952 г.[182] и в последующие годы[183, 184] были синтезированы первые представители диалкилфосфинистых кислот. Их получали путем замены бутоксильных групп дибутилфосфита на соответствующие алкильные радикалы при взаимодействии с магнийорганическими соединениями*:

$$(C_4H_9O)_2PHO + 3RMgX \longrightarrow R_2POMgX \xrightarrow[H^+]{H_2O} R_2PHO$$

Синтезированные таким путем высшие диалкилфосфинистые кислоты (от C_5 и выше) оказались устойчивыми кристаллическими нейтральными веществами, не изменяющими температуры плавления при хранении в течение 1—2 лет и при нагревании. Исключение составляли лишь соединения с радикалами $—C_5H_{11}$, $—C_7H_{15}$ и $—C_9H_{19}$, температура плавления которых понижалась на 5—10 °C при хранении в течение 8 месяцев; эти соединения более чувствительны к нагреванию.

---

* Эта реакция была применена ранее[178] для синтеза диалкилфосфиновых кислот, однако образующиеся диалкилфосфинистые кислоты не выделялись, а окислялись перекисью водорода до соответствующих фосфиновых кислот (см. также ссылку[185]).

Впоследствии было показано[186], что диоктилфосфинистая кислота выдерживает нагревание в течение нескольких часов при 200—250 °C без существенного изменения. Однако реакция ее диспропорционирования быстро протекает в присутствии щелочных агентов. Низшие диалкилфосфинистые кислоты и дифенилфосфинистая кислота не были получены по этому методу, что объяснялось авторами неустойчивостью указанных соединений.

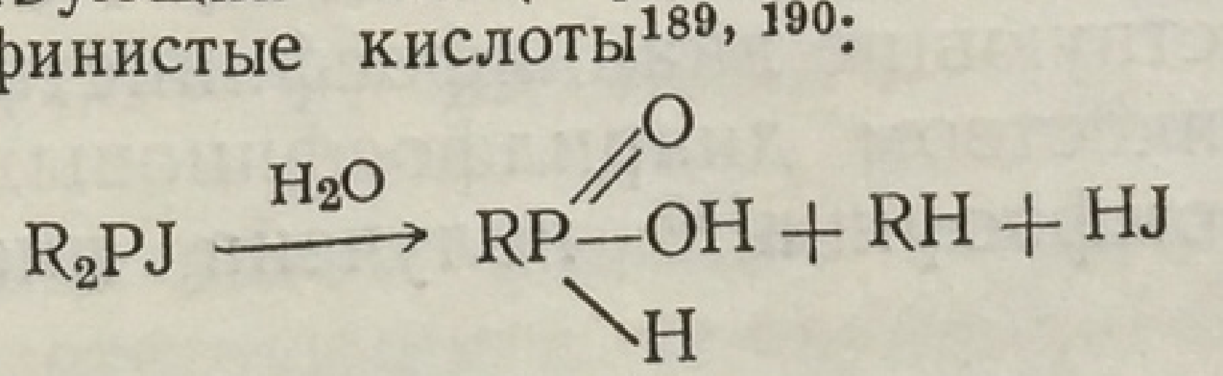
В 1960 г. Зандер[168] показал, что дибутилфосфинистая кислота, полученная гидролизом ее этилового эфира, является устойчивым, перегоняющимся в вакууме веществом, медленное разложение которого на дибутилфосфин и дибутилфосфиновую кислоту начинается лишь при температуре выше 150 °C. Неудачные попытки синтеза низших диалкилфосфинистых кислот при помощи магнийорганических соединений Зандер объяснял высокой растворимостью этих веществ в воде, а не их неустойчивостью.

Авторам настоящей статьи удалось синтезировать ряд низших диалкилфосфинистых кислот (от диэтилфосфинистой и выше) гидролизом соответствующих эфиров и показать таким образом, что и низшие представители этого класса соединений вполне устойчивы[187].

Недавно[188] описан синтез бис-(трифторметил)-фосфинистой кислоты $(CF_3)_2POH$, заключающийся в расщеплении ангидрида этой кислоты хлористым водородом:

$$[(CF_3)_2P]_2O \xrightarrow[100\,°C,\ 86\ ч]{HCl} (CF_3)_2POH + ClP(CF_3)_2$$

Это соединение является первым представителем перфторированных вторичных фосфинистых кислот. При попытках синтеза веществ подобного типа гидролизом соответствующих бис-(перфторалкил)-иодфосфинов получались моноперфторалкилфосфинистые кислоты[189, 190]:



$$R_2PJ \xrightarrow{H_2O} RP(=O)(H)—OH + RH + HJ$$

$$R = CF_3,\ C_3F_7$$

Гидролиз эфиров бис-(перфторалкил)-фосфинистых кислот[190] также протекал с расщеплением фосфоруглеродной связи и выделением фторированных углеводородов.

Оказалось, что бис-(трифторметил)-фосфинистая кислота является производным трехвалентного фосфора. В ее инфракрасном спектре отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей $P{=}O$ и $P{-}H$, и имеется интенсивная полоса гидроксильной группы при 3620 *см*$^{-1}$. Будучи сильной кислотой, это соединение образует соль с триметиламином.

В настоящее время бис-(трифторметил)-фосфинистая кислота — единственный бесспорно доказанный пример кислоты, имеющей атом трехвалентного фосфора. Следует отметить, что попытки получить диметилфосфинистую кислоту[188] потерпели неудачу из-за диспропорционирования последней на диметилфосфин и диметилфосфиновую кислоту (см. также ссылку[191]). Как показали дальнейшие работы, устойчивыми оказались и диарилфосфинистые кислоты[186, 192–195].

Наиболее важным препаративным методом синтеза вторичных фосфинистых кислот в настоящее время является взаимодействие металлоорганических соединений с диалкилфосфитами. При помощи магнийорганических производных были получены высшие диалкилфосфинистые кислоты[182, 183], а также дибензил-[184] и дифенилфосфинистые кислоты[192]. Литийорганические соединения использовались для синтеза диарилфосфинистых кислот[193].

Методы гидролиза эфиров и галоидангидридов вторичных фосфинистых кислот получают сейчас все большее распространение. Зандер[168] и авторы настоящего обзора[187] синтезировали некоторые фосфинистые кислоты омылением их эфиров. Г. И. Деркач и А. В. Кирсанов[195], а также Миллер[186] получили дифенилфосфинистую кислоту гидролизом дифенилхлорфосфина. Аналогично были синтезированы ди-(2,4,6-триметилфенил)-, ди-(2,3,5,6-тетраметилфенил)- и ди-(пентаметилфенил)-фосфинистые кислоты[194]. Исходные диарилхлорфосфины получались взаимодействием полиметильных прозводных бензола с треххлористым фосфором в присутствии хлористого алюминия. Обычный способ получения арилдихлорфосфинов[196] приводит в данном случае к диарилхлорфосфинам, которые осаждаются вместе с комплексным соединением $AlCl_3 \cdot POCl_3$* и при гидролизе дают соответствующие диарилфосфинистые кислоты наряду с некоторым количеством диарилфосфиновых кислот. Гидролизом диоктилбромфосфина[186] получена диоктилфосфинистая кислота.

Специфическим методом синтеза вторичных фосфинистых кислот является окисление вторичных фосфинов кислородом воздуха в изопропиловом или этиловом спиртах (или без растворителя)[197–200] и, в некоторых случаях, перекисью водорода в уксусной кислоте[201] или метиловом спирте[202]:

---

* Хлорокись фосфора применяется для вытеснения образовавшегося диарилхлорфосфина из комплексного соединения с хлористым алюминием.

$$2R_2PH \xrightarrow[70\ °C]{O_2} 2R_2PHO$$

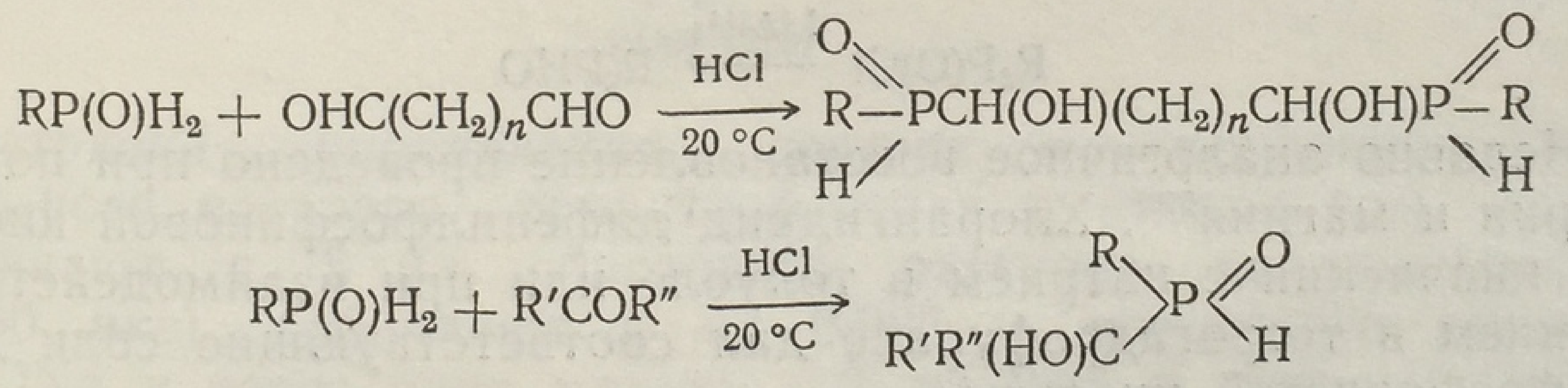
Окислением первичных фосфинов эквимолекулярным количеством перекиси водорода в этиловом или метиловом спиртах при 0 °С были получены также неустойчивые окиси первичных фосфинов, существующие только в растворах (выделить удалось лишь окись *н*-октилфосфина)[203, 278]:

$$RPH_2 \xrightarrow[0\ °C]{H_2O_2} RP(O)H_2$$

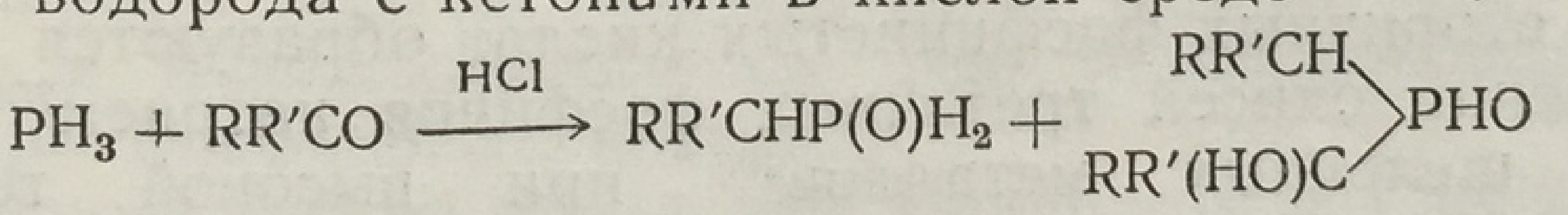
Эти соединения послужили исходными веществами для синтеза ряда окисей вторичных фосфинов[278]. Так, присоединением окиси *н*-октилфосфина к амиду и этиловому эфиру акриловой кислоты в присутствии метилата натрия, а также к октену-1 (радикальный инициатор) получены соответствующие окиси вторичных фосфинов:

$$RP(O)H_2 + R'CH{=}CH_2 \longrightarrow R'CH_2CH_2(R)PHO$$

α-Оксизамещенные фосфинистые кислоты синтезированы взаимодействием окисей первичных фосфинов с альдегидами и кетонами[278]:



Интересно, что соединения этого типа образуются также наряду с окисями первичных фосфинов при взаимодействии фосфористого водорода с кетонами в кислой среде[203, 279]:



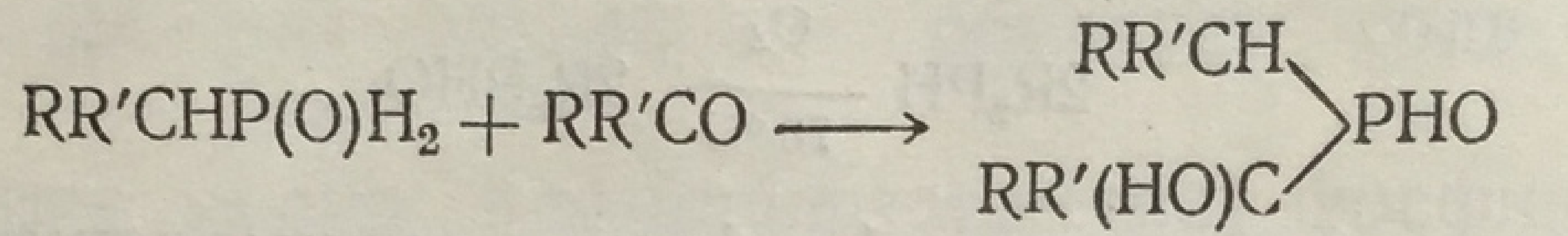
$$PH_3 + RR'CO \xrightarrow{HCl} RR'CHP(O)H_2 + \begin{matrix} RR'CH \\ RR'(HO)C \end{matrix}\!\!>\!PHO$$

Первоначальным актом реакции является, по-видимому, образование соответствующего α-оксиалкилфосфина, который перегруппировывается затем в окись первичного фосфина*. Последняя с кетоном дает вторичную фосфинистую кислоту:

---

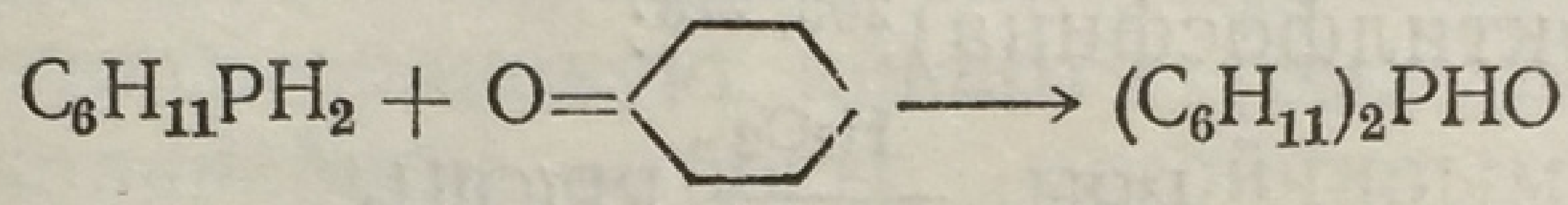
* Образование окисей первичных фосфинов при реакции фосфористого водорода с кетонами было рассмотрено авторами обзора с точки зрения аналогии с аллильными перегруппировками. Это превращение, а также родственные ему реакции α-замещенных производных трехвалентного фосфора были объединены под общим названием «псевдоаллильных» перегруппировок[204].

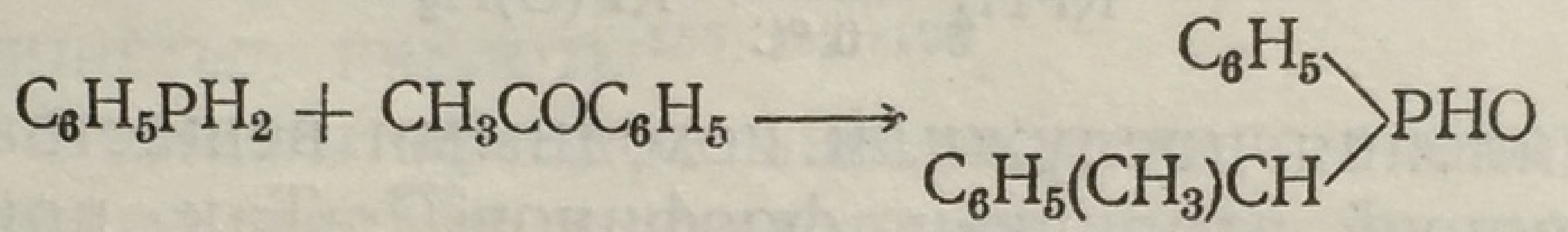
$$PH_3 + RR'CO \longrightarrow [RR'C(OH)PH_2] \longrightarrow RR'CHP(O)H_2$$



$$RR'CHP(O)H_2 + RR'CO \longrightarrow \begin{matrix} RR'CH \\ RR'(HO)C \end{matrix}\!\!>PHO$$

Аналогично циклогексил- и фенилфосфины при реакции с циклогексаноном и ацетофеноном образуют соответствующие вторичные фосфинистые кислоты[280]:





$$C_6H_5PH_2 + CH_3COC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5(CH_3)CH \end{matrix}\!\!>PHO$$

Присоединением серы к вторичным фосфинам был получен ряд диалкил- и диарилтиофосфинистых кислот[205]:

$$R_2PH \xrightarrow{S} R_2PHS$$

Для синтеза вторичных фосфинистых кислот используют также восстановление хлорангидридов диалкил- или диарилфосфиновых кислот литийалюминийгидридом[182, 281, 282]:

$$R_2P(O)Cl \xrightarrow{LiAlH_4} R_2PHO$$

Недавно аналогичное восстановление проведено при помощи натрия и магния[206]. Хлорангидрид дифенилфосфиновой кислоты при кипячении с натрием в толуоле или при взаимодействии с магнием в тетрагидрофуране дал соответствующие соли дифенилфосфинистой кислоты:

$$(C_6H_5)_2POCl + 2Na \longrightarrow (C_6H_5)_2PONa + NaCl$$

Соли вторичных фосфинистых кислот образуются также при расщеплении окисей третичных фосфинов натрием[207] или гидридами щелочных металлов[206] при высокой температуре (200—300 °C). При этом в первую очередь отщепляются бензильный и фенильный радикалы, например:

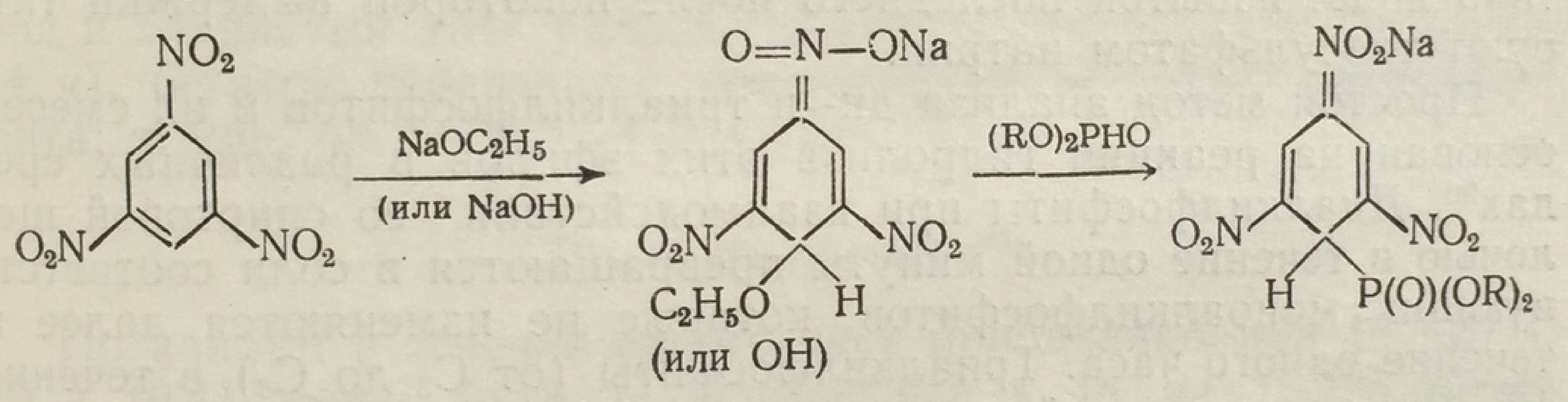
$$(C_6H_5)_2P(O)CH_2C_6H_5 \xrightarrow{NaH} (C_6H_5)_2PONa + C_6H_5CH_3$$

$$(C_6H_5)_2P(O)CH_3 \xrightarrow{NaH} C_6H_5(CH_3)PONa + C_6H_6$$

Эти методы могут представить интерес для синтеза вторичных фосфинистых кислот с разноименными радикалами.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ДИАЛКИЛФОСФИТОВ

В связи с возросшим значением диалкилфосфитов повысился интерес к методам их аналитического определения. В настоящее время предложены некоторые качественные реакции, а также методы количественного анализа диалкилфосфитов. Разработан, например, ряд колориметрических методов определения диалкилфосфористых кислот[208–210]. Они основаны на том, что диалкилфосфиты, подобно карбонильным соединениям с активной метиленовой группой, дают цветные реакции с некоторыми нитросоединениями. Сасс и Кассиди[209] использовали для колориметрического определения реакцию диалкилфосфитов с тринитробензолом в присутствии этилата натрия в абсолютном спирте. Природа возникающих при этом окрашенных продуктов не выяснена. Предполагают, что тринитробензол образует с диалкилфосфитом натрия продукт присоединения, имеющий хиноидную структуру:



Методика определения состоит в следующем: 1 *мл* 0,05%-ного раствора тринитробензола в абсолютном спирте смешивают с 5 *мл* спиртового раствора диалкилфосфита (5—50 *мкг*), добавляют 1 *мл* 0,005 н. спиртового раствора C_2H_5ONa и через одну минуту — 3 *мл* 0,05 н. раствора уксусной кислоты в абсолютном спирте. Через 6 *мин* производят измерение на колориметре или спектрофотометре при 465 *ммк*. Чувствительность метода 0,2—0,5 *мкг*. Определению не мешают три- и моноалкилфосфиты, три- и диалкилфосфаты, а также эфиры фосфиновых кислот.

Аналогичный способ предложен Сондерсом и Старком[209, 210]. В качестве нитропроизводного используется 3,5-динитробензойная кислота в водном растворе бикарбоната натрия. Чувствительность реакции 1 : 10000. Метод проверен на ряде диалкилфосфитов с различными радикалами. Моноалкилфосфиты не дают цветной реакции. Методика определения проста: 0,5 *г* 3,5-динитробензойной кислоты в 10 *мл* насыщенного раствора бикарбоната натрия прибавляют к 1 *мг* (или более) диалкилфосфита в 1 *мл* воды при встряхивании. Через некоторое время (40 *мин*—3 *ч*) окраску раствора сравнивают при помощи колориметра со стандартом. Этот метод может быть использован также для определения диалкилфосфитов в присутствии триалкилфосфитов[210]. Последние оттитровывают при этом 10%-ным раствором иода в эфире при 0 °С, а диалкилфосфиты, которые в этих условиях заметно не реагируют с иодом[211], определяют затем по приведенной выше методике.

Для колориметрического определения диалкилфосфитов предложена также реакция с какотелином* в растворе карбоната натрия[212]. Преимущество этого реагента по сравнению с 3,5-динитробензойной кислотой — мгновенное образование окраски при взаимодействии с диалкилфосфитами.

На реакции диалкилфосфитов с иодом в растворителях типа пиридина основан другой метод анализа[213]:

$$(RO)_2PHO \xrightarrow{2J} (RO)_2POJ + HJ$$

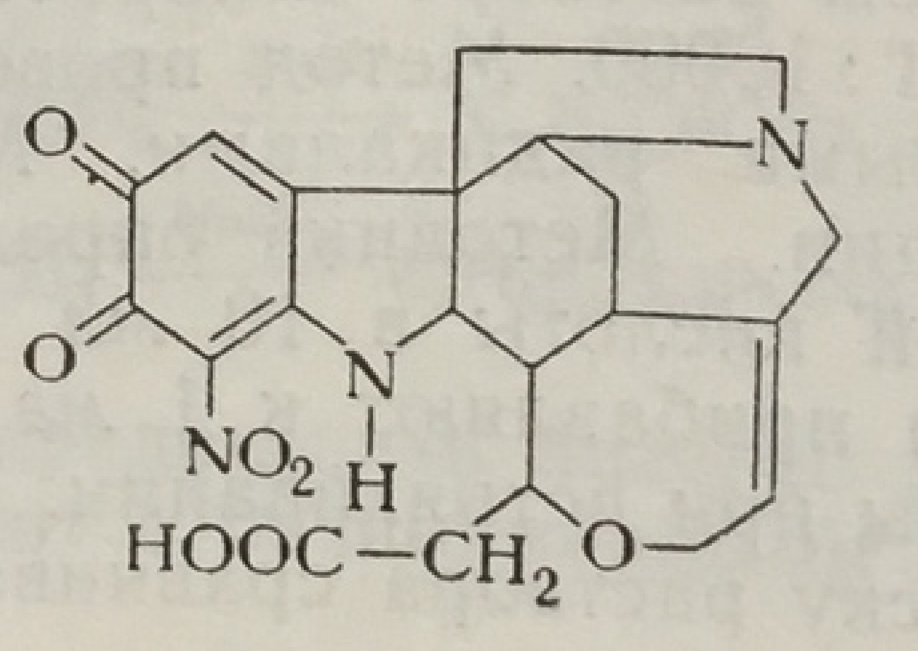
К анализируемому веществу прибавляют пиридиновый раствор иода, избыток последнего после некоторой выдержки титруют тиосульфатом натрия.

Простой метод анализа ди- и триалкилфосфитов и их смесей основан на реакции гидролиза этих эфиров в различных средах[90]. Диалкилфосфиты при взаимодействии со спиртовой щелочью в течение одной минуты превращаются в соли соответствующих моноалкилфосфитов, которые не изменяются далее в течение одного часа. Триалкилфосфиты (от C_2 до C_8) в течение 10 *мин* не взаимодействуют со щелочью, но быстро (10 *мин*) гидролизуются в кислой спиртовой среде до соответствующих диалкилфосфитов. На этих данных и основана методика анализа ди- и триалкилфосфитов.

Растворяют 1—2 *г* смеси ди- и триалкилфосфитов в 50—100 *мл* абсолютного спирта, нейтрализуют 0,1 н. NaOH до слабо-розовой окраски по фенолфталеину, добавляют 20,0 *мл* 0,1 н. NaOH и 10 *мл* 4%-ного раствора борной кислоты (для предотвращения гидролиза триалкилфосфита во время титрования соляной кислотой) и оттитровывают остаток щелочи 0,1 н.

---

* Какотелин—производное алкалоида бруцина, образующееся при взаимодействии последнего с азотной кислотой:



соляной кислотой до обесцвечивания. Определению не мешают спирты, хлоргидраты аминов, эфиры алкилфосфиновых кислот. Примеси кислого и основного характера нейтрализуют перед анализом. Триалкилфосфиты гидролизуют вначале до соответствующих диалкилфосфитов, которые определяют по приведенной методике.

В литературе имеются также указания на возможность прямого титрования диалкилфосфитов спиртовой щелочью в среде этилендиамина[214].

ПРИМЕРЫ СИНТЕЗОВ ДИАЛКИЛФОСФИТОВ И ИХ АНАЛОГОВ

Диэтилфосфит[54]

Треххлористый фосфор в количестве 293 *г* прибавляют в течение 1,5 *ч* к 276 *г* 96%-ного спирта при перемешивании и охлаждении реакционной смеси до —5—0 °С. Хлористый водород и хлористый этил удаляют в вакууме водоструйного насоса (4 *ч*), остаток перегоняют; получают 236 *г* (89%) диэтилфосфита; т. кип. 68,7—70 °С (10 *мм рт. ст.*).

Этилбутилфосфит[75]

По каплям в течение одного часа прибавляют при 18—20 °С 70 *г* (0,41 *моль*) бутилдихлорфосфита к 48 *мл* (0,825 *моль*) безводного спирта в колбе Кляйзена при непрерывном пропускании сухого воздуха. По окончании прибавления барботирование сухого воздуха продолжают в вакууме водоструйного насоса до постоянного давления. После двукратной перегонки получают 39 *г* (69%) этилбутилфосфита; т. кип. 71—73 °С/2 *мм рт. ст.*, n_D^{20} 1,416; d_4^{20} 1,018.

Дибензилфосфит[66]

Смесь 242 *г* (2 *моль*) диметиланилина и 216 *г* (2 *моль*) бензилового спирта прибавляют по каплям в течение двух часов при непрерывном перемешивании к 137,5 *г* (1 *моль*) треххлористого фосфора в 750 *мл* сухого бензола при охлаждении льдом. Перемешивание продолжают еще 30 *мин*, затем добавляют 108 *г* (1 *моль*) бензилового спирта в течение двадцати минут, и смесь оставляют стоять на ночь при 20 °С. Для удаления хлоргидрата диметиланилина добавляют 500 *мл* воды, бензольный слой отделяют, промывают двумя порциями воды по 500 *мл*, двумя порциями 5 н. аммиака по 500 *мл* и еще двумя порциями воды по 500 *мл*. Раствор сушат безводным сульфатом натрия, бензол отгоняют в вакууме, хлористый бензил удаляют в вакууме (10^{-2} *мм рт. ст.* при 100 °С). Неочищенный дибензилфосфит (190 *г*) медленно перегоняют порциями по 40—50 *г* в вакууме 10^{-3} *мм рт. ст.**. Выход 149 *г* (57%), т. кип. 110—120 °С/10^{-3} *мм рт. ст.*, n_D^{18} 1,552; при —5 °С вещество застывает в бесцветную кристаллическую массу с т. пл. 0—5 °С. Дибензилфосфит[117], полученный из фенилдиазометана и фосфористой кислоты и очищенный перегонкой в глубоком вакууме, имеет т. пл. 17 °С.

Для перегонки больших количеств дибензилфосфита рекомендуется[117] следующая методика. 300 *г* неочищенного дибензилфосфита, полученного, как описано выше, насыщают газообразным аммиаком и отфильтровывают от выпавшего осадка. К веществу прибавляют N-метилморфолин (3 вес. %), и смесь переносят в токе азота в специальный прибор для перегонки. При давлении 10^{-1} *мм рт. ст.* колбу погружают в баню; после отгонки N-метилморфолина в ловушку температуру бани быстро повышают до 180—190 °С. Начавшуюся перегонку ведут по возможности быстрее, поддерживая температуру бани постоянной и избегая местных перегревов. При каких-либо признаках разложения или при замедлении перегонки операцию необходимо немедленно прервать, отключить насос, удалить баню и заполнить систему азотом. Получают 240 *г* дибензилфосфита с т. кип. 165 °С/10^{-1} *мм рт. ст.*

п-Замещенные аналоги дибензилфосфита[113]

В ряде случаев вместо дибензилфосфита удобнее использовать легко кристаллизующиеся *п*-замещенные аналоги дибензилфосфита. Ниже приводится методика синтеза ди-(*п*-бромбензил)-фосфита, ди-(*п*-хлорбензил)-фосфита и ди-(*п*-метилбензил)-фосфита.

Смесь 0,764 *моль* *п*-бромбензилового спирта и 0,825 *моль* диметиланилина в 250 *мл* бензола прибавляют при перемешивании к 34 *мл* (0,332 *моль*) треххлористого фосфора в 250 *мл* бензола при 8—10 °С. Через 20 *мин* добавляют 100 *мл* воды, и смесь тщательно перемешивают в течение 30 *мин*. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают 100 *мл* воды и сушат над фосфорным ангидридом. Фильтрат и промывные воды объединяют, бензольный слой отделяют, промывают 100 *мл*

---

* Дибензилфосфит разлагается при 160 °С, а при длительном нагревании и при 120 °С. По этой причине необходимо использовать чистые исходные вещества и проводить перегонку дибензилфосфита в глубоком вакууме порциями не более 50 *г*. При перегонке бóльших количеств может иметь место сильное экзотермическое разложение и даже взрыв.

5%-ного раствора поташа, 100 *мл* воды, сушат хлористым кальцием и упаривают до 150 *мл* в вакууме. Прибавлением петролейного эфира (т. кип. 60—90 °С) высаживают вторую порцию кристаллов. Из маточного раствора после фильтрации также можно получить некоторое количество вещества упариванием раствора и вымораживанием остатка в холодильнике в течение нескольких дней. Выход ди-(*п*-бромбензил)-фосфита 72,9%; т. пл. 93—94 °С; вещество кристаллизуют из спирта, циклогексана или бензола. Аналогично синтезируют ди-(*п*-хлорбензил)-фосфит (выход 65%, т. пл. 75 °С) и ди-(*п*-метилбензил)-фосфит (выход 62%, т. пл. 62 °С).

Дифенилфосфит[22]

В токе сухого азота при перемешивании прибавляют 41 *г* (0,5 *моль*) фосфористой кислоты к 310 *г* (1 *моль*) трифенилфосфита[22]. Смесь нагревают и перемешивают при 130 °С в течение 5 *ч*. Выход неперегнанного продукта 351 *г*, n_D^{25} 1,5570 После перегонки 10 *г* вещества получают 9,6 *г* дифенилфосфита; т. кип. 100 °С/0,008 *мм рт. ст.*, n_D^{25} 1,5570; d_{25}^{2} 1,2268.

Диаллилфосфит[72]

3 *моль* аллилового спирта и 3 *моль* триэтиламина прибавляют в течение 1,5 *ч* при 0 °С к 1,5 *моль* треххлористого фосфора в 5,6 *моль* бензола при перемешивании, затем при 20 °С вводят еще 1,56 *моль* аллилового спирта. Смесь оставляют на ночь, осадок отделяют и промывают бензолом; объединенный фильтрат промывают небольшим количеством воды, сушат и перегоняют в присутствии гидрохинона, выход 72%, т. кип. 58—62 °С/0,5 *мм рт. ст.*

При первой перегонке диаллилфосфита (полученного в отсутствие основания) Е. И. Шугурова и Г. Камай[73], а также А. Н. Пудовик и Н. И. Хлюпина[38] наблюдали взрывы после отгонки ²/₃ первоначального объема жидкости. В. Г. Песин и А. Н. Халецкий[61] (реакция проведена в четыреххлористом углероде) рекомендуют отгонять 85% объема жидкости.

Диэтилтиофосфит[147]

Ток сероводорода, высушенного фосфорным ангидридом, пропускают медленно в течение трех часов в раствор 0,1 *моль* диэтилхлорфосфита[60] и 0,1 *моль* пиридина (диэтиланилина, триэтиламина) в 75 *мл* сухого бензола при перемешивании и температуре 5 °С. Осадок хлоргидрата амина отфильтровывают; фильтрат промывают двумя порциями ледяной воды по 25 *мл*, сушат сульфатом магния, упаривают в вакууме и перегоняют. Выход 12,8 *г* (83%), т. кип. 75—76 °С/14 *мм рт. ст.*, n_D^{20} 1,4608.

Кислые эфиры фосфинистых кислот[163]

Раствор магнийорганического соединения (0,11 *моль* галоидного алкила или арила, 0,11 грамм-атома магния в 50 *мл* эфира) прибавляют по каплям при энергичном перемешивании к 0,10 *моль* диалкилхлорфосфита в 50 *мл* эфира при температуре реакционной массы —60±5 °С. Затем повышают температуру до 20 °С, после чего при перемешивании вводят 50 *мл* 5%-ного водного раствора хлористого аммония, и смесь оставляют стоять на ночь. Эфирный слой отделяют, водный извлекают тремя порциями хлороформа по 50 *мл*. Хлороформный экстракт и эфирный раствор фильтруют через слой безводного сульфата натрия, растворители удаляют в вакууме, остаток перегоняют. Все операции проводят в атмосфере очищенного азота. Константы и выходы кислых эфиров фосфинистых кислот приведены в таблице.

Кислый этиловый эфир фенилфосфинистой кислоты[158]

25 *г* фенилдихлорфосфина[215] прибавляют по каплям в токе азота к 20 *г* безводного этилового спирта, помещенного в перегонную колбу. Хлористый водород и хлористый этил удаляют в вакууме (3—4 *ч*), реакционную смесь фракционируют; выход этилового эфира фенилфосфинистой кислоты 84%, т. кип. 94—95 °С/1 *мм рт. ст.*, n_D^{20} 1,5231; d_4^{2} 1,1291.

Кислые эфиры этил- и фенилтиофосфинистых кислот[272]

Бензольный раствор 0,2 *моль* соответствующего спирта и 0,2 *моль* триэтиламина прибавляют по каплям при сильном перемешивании к 0,2 *моль* этил- или фенилдихлорфосфина в 150 *мл* сухого бензола в атмосфере сухого углекислого газа при температуре 0—5 °С. Смесь перемешивают 30 *мин*, осадок хлоргидрата триэтиламина отделяют и промывают сухим бензолом (двумя порциями по 25 *мл*). К фильтрату прибавляют 0,15 *моль* пиридина, через реакционную смесь пропускают ток сухого сероводорода при 5—10 °С. Хлоргидрат пиридина отфильтровывают, промывают сухим бензолом (двумя порциями по 50 *мл*), растворитель удаляют в вакууме, остаток перегоняют. Выходы и константы кислых эфиров этил- и фенилтиофосфинистых кислот приведены в таблице.

Дибутилфосфинистая кислота[168]

Этиловый эфир дибутилфосфинистой кислоты[168] в количестве 60 *г* смешивают в атмосфере азота со 100 *мл* 1 н. серной кислоты. После окончания разогревания добавляют едкий натр и выделившееся масло экстрагируют эфиром. Растворитель удаляют, остаток перегоняют в вакууме; выход дибутилфосфинистой кислоты 43 *г* (84%), т. кип. 153 °С/18 *мм рт. ст.*, т. пл. 55—58 °С (из петролейного эфира).

Диоктилфосфинистая кислота[182]

К раствору магнийорганического соединения, полученного в атмосфере азота из 0,827 *моль н*-бромистого октила и 0,75 грамм-атома магния в 550 *мл* сухого эфира, прибавляют в течение 50 *мин*, при перемешивании, 0,25 *моль* дибутилфосфита в 150 *мл* сухого эфира при 15 °С. Для завершения реакции смесь нагревают до кипения, затем охлаждают до 10 °С и прибавляют в течение 1 *ч* 300 *мл* 25%-ной серной кислоты. Эфирный слой отделяют и промывают тремя порциями по 200 *мл* дистиллированной воды. Эфирный раствор сушат безводным сульфатом натрия, фильтруют, эфир отгоняют на водяной бане, остаток кристаллизуют из гексана; получают 48 *г* (70%) диоктилфосфинистой кислоты, т. пл. 85 °С.

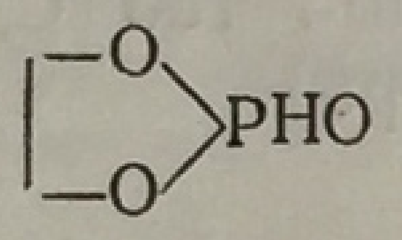
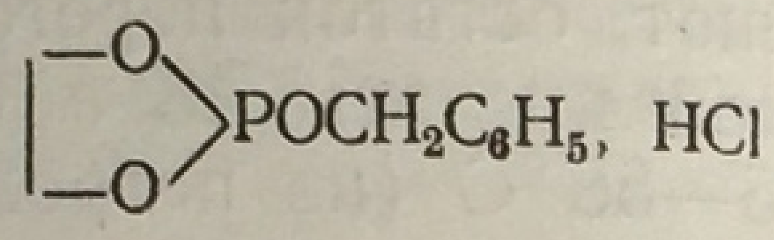
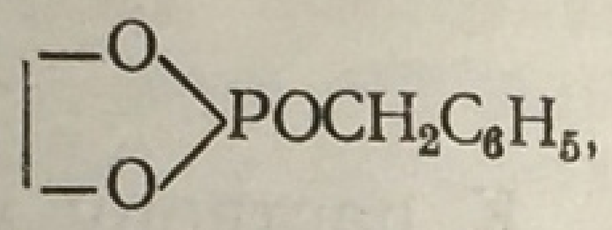
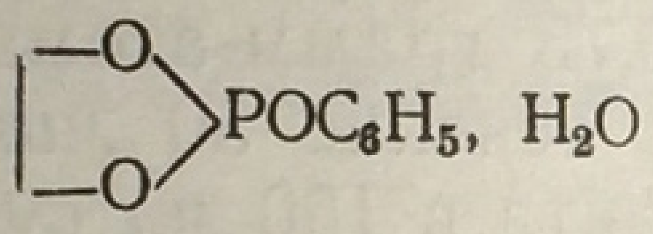
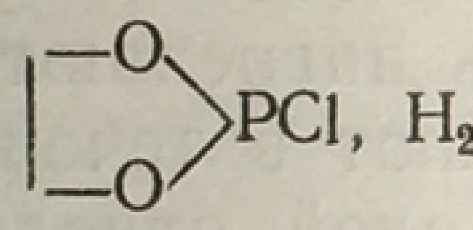
Дифенилфосфинистая кислота[195]

Медленно по каплям прибавляют при энергичном перемешивании 0,02 *моль* воды к 0,02 *моль* дифенилхлорфосфина[216] в 30 *мл* четыреххлористого углерода в атмосфере водорода. По окончании смесь перемешивают 6 *ч* при 20 °С. Растворитель удаляют, остаток через 10—12 *ч* закристаллизовывается; выход 96%, т. пл. 53—56 °С (из эфира).

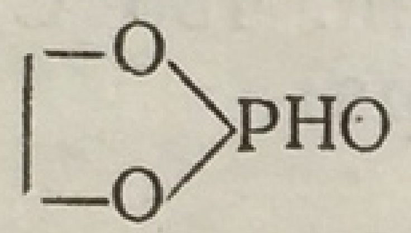
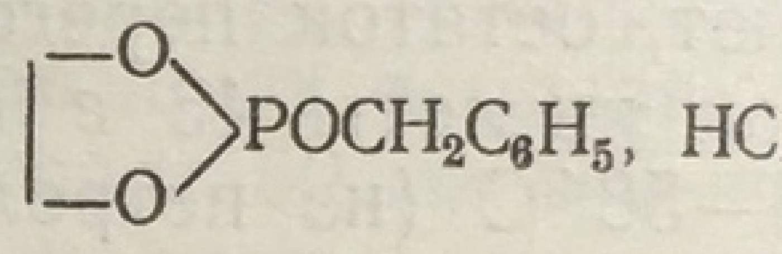
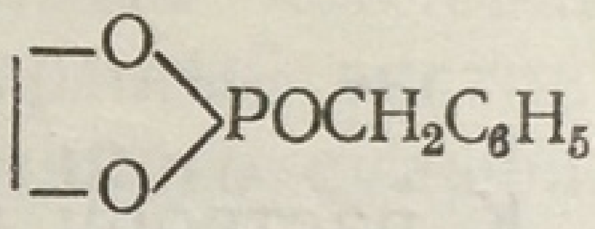
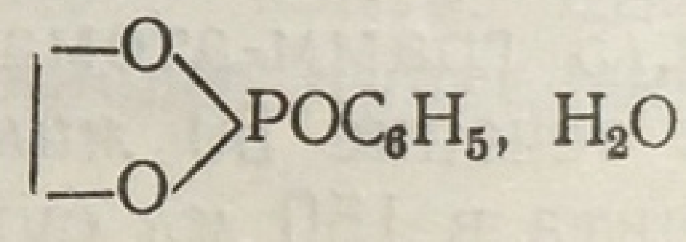
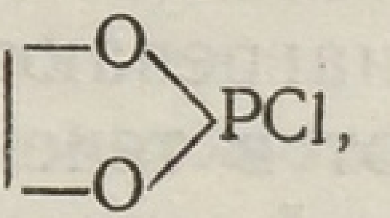
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО СИНТЕЗУ ДИАЛКИЛФОСФИТОВ И ИХ АНАЛОГОВ

ДИАЛКИЛ- И ДИАРИЛФОСФИТЫ

Таблица 1

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
C_2								
$C_2H_5O_3P$	1,3,2-Диоксафосфоланоксид-2 	, HCl (газ)	Насыщение HCl при 20 °С; нагревание в автоклаве при 100 °С	75	100/2	—	—	*31*
»	То же	, $(C_2H_5O)_2PSSH$	Толуол, 120 °С, 15 *мин*	93	—	—	—	*31*
»	»	, H_2O	Ацетонитрил, 20—40 °С	92,6	110—120/0,1—1	—	—	*99*
»	»	, H_2O	Диоксан, охлаждение	—	220—225/1	1,4862 (25 °С)	1,52 (25 °С)	*51*
$C_2H_7O_3P$	Диметилфосфит $(CH_3O)_2PHO$	PCl_3, CH_3OH	Бензол, 5—10 °С	60—80	56—58/10	—	—	*53, 145*
»	То же	То же	—	—	53/7	1,40360	1,19441	*232, 240*
»	»	»	Эфир, ниже 5 °С	—	40/4	1,4020	—	*52*
»	»	»	Эфир, охлаждение, 2 *моль* пиридина	35	56—58/10	—	—	*65*
»	»	»	Бутан, 0 °С	91	37—43/6	—	—	*55*
»	»	»	Гексан	70,2	—	—	—	*58*
»	»	»	Гексан, 10 °С, непрерывное удаление нижнего слоя диметилфосфита с последующей его нейтрализацией NH_3	88	69—71/75	1,4002 (24 °С)	—	*63*
»	»	»	—	82	60/12	1,4015 (25 °С)	1,195 (d_{20})	*41, 152*
»	»	»	Смещение реагентов и хлористого метила в распылительной камере	93	—	—	—	*56*

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО СИНТЕЗУ
ДИАЛКИЛ- И

Полученное соединение		Исходные вещества
суммарная формула	название, структурная формула	
C_2		
$C_2H_5O_3P$	1,3,2-Диоксафосфоланоксид-2 	 , HCl (газ)
»	То же	 $(C_2H_5O)_2PSSH$
»	»	 , H_2O
»	»	 , H_2O
$C_2H_7O_3P$	Диметилфосфит $(CH_3O)_2PHO$	PCl_3, CH_3OH
»	То же	То же
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»

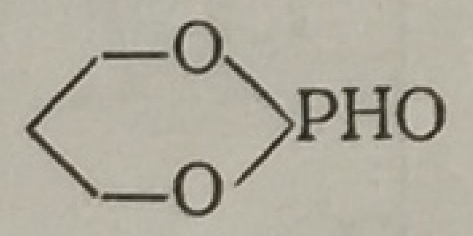
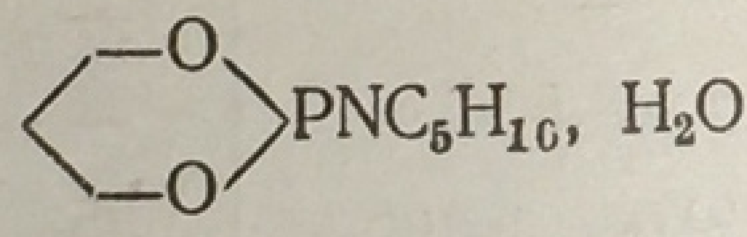
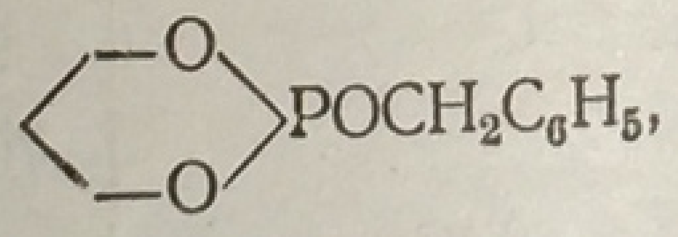
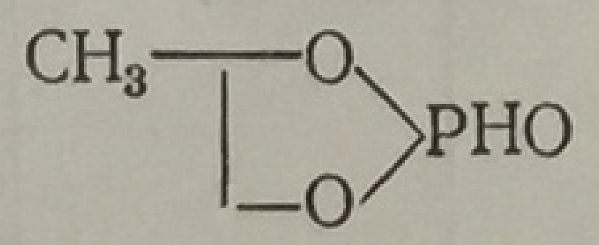
ДИАЛКИЛФОСФИТОВ И ИХ АНАЛОГОВ

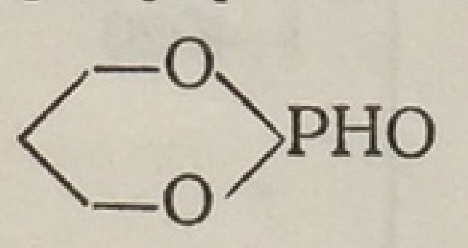
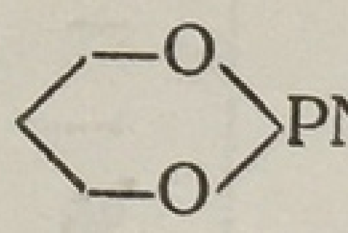
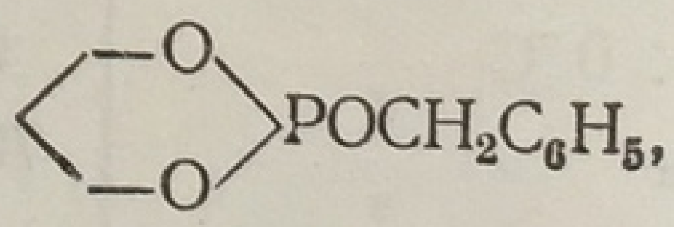
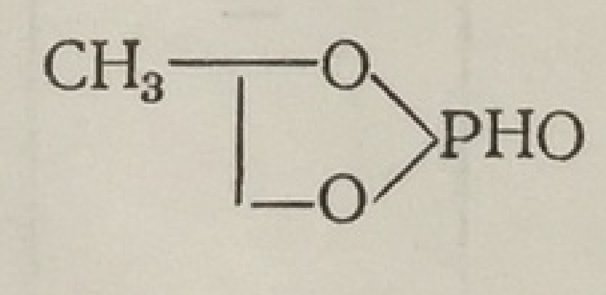
ДИАРИЛФОСФИТЫ

Таблица 1

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Насыщение HCl при 20 °C; нагревание в автоклаве при 100 °C	75	100/2	—	—	*31*
Толуол, 120 °C, 15 *мин*	93	—	—	—	*31*
Ацетонитрил, 20—40 °C	92,6	110—120/0,1—1	—	—	*99*
Диоксан, охлаждение	—	220—225/1	1,4862 (25 °C)	1,52 (25 °C)	*51*
Бензол, 5—10 °C	60—80	56—58/10	—	—	*53, 145*
—	—	53/7	1,40360	1,19441	*232, 240*
Эфир, ниже 5 °C	—	40/4	1,4020	—	*52*
Эфир, охлаждение, 2 *моль* пиридина	35	56—58/10	—	—	*65*
Бутан, 0 °C	91	37—43/6	—	—	*55*
Гексан	70,2	—	—	—	*58*
Гексан, 10 °C, непрерывное удаление нижнего слоя диметилфосфита с последующей его нейтрализацией NH_3	88	69—71/75	1,4002 (24 °C)	—	*63*
—	82	60/12	1,4015 (25 °C)	1,195 (d_{20})	*41, 152*
Смешение реагентов и хлористого метила в распылительной камере	93	—	—	—	*56*

Продолжение

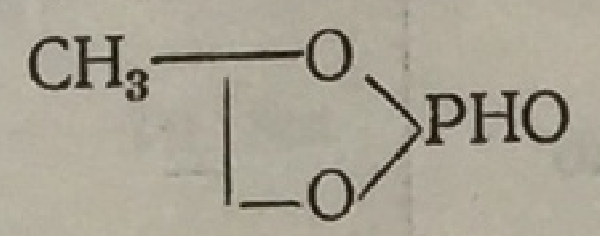
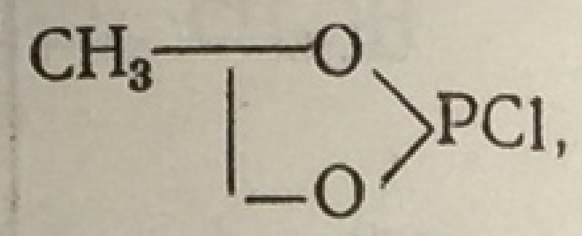
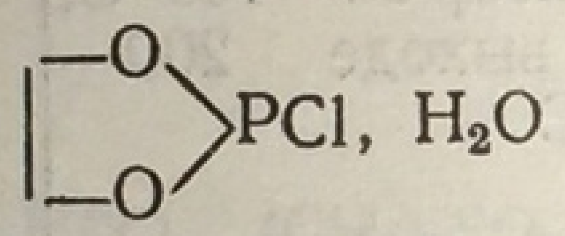
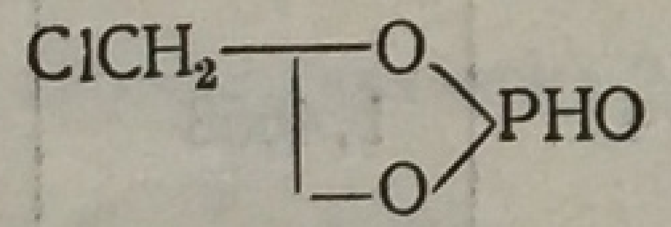
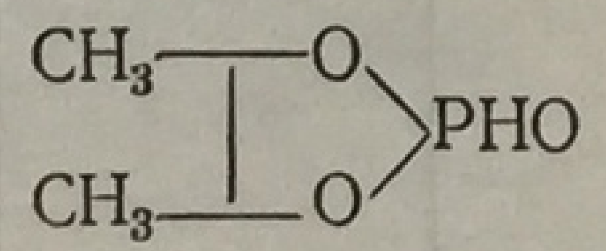
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_2H_7O_3P$	Диметилфосфит $(CH_3O)_2PHO$	PCl_3, CH_3OH	—	—	55—55,5/10	1,4036	1,2004	*238*
»	То же	»	Введение PCl_3 и аммиака в 100%-ный избыток CH_3OH при —18 °C и pH 6	75	72—77/26	—	—	*64*
»	»	»	Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 с CH_3OH (безводным или водным) при 30—100 °C	86,2	—	—	—	*81*
»	»	»	—	36	63—66/16	1,4005 (25°)	—	*241*
»	»	»	Синтез в газовой фазе, температура на входе в реактор 95 – 100 °C, на выходе 200—250 °C	92—96	—	—	—	*291*
»	»	Na_2HPO_3, $(CH_3)_2SO_4$	85—160 °C	—	—	—	—	*120*
C_3								
$C_3H_7O_3P$	1,3,2-Диоксафосфоринаноксид-2 	, $H_2O(HCl)$	Смешение реагентов	—	143—144/4	1,4658	—	*94*
»	То же	 $H_2O(HCl)$	То же	—	130—136/2 (не очищенный)	—	—	*97*
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, $HO(CH_2)_3OH$	130 °C, 3 *ч*, 120 – 160 *мм рт. ст.* в атмосфере азота	79	97—98/2,5	1,4522	—	*101*
»	4-Метил-1,3,2-диоксафосфоланоксид-2 	$(C_2H_5O)_2PHO$, $HOCH(CH_3)CH_2OH$	То же	78	84—86/2,3	1,4580	—	*101*

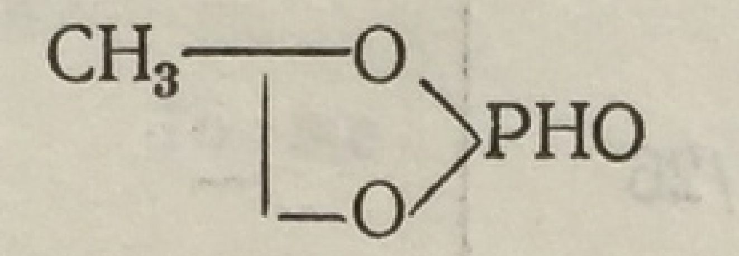
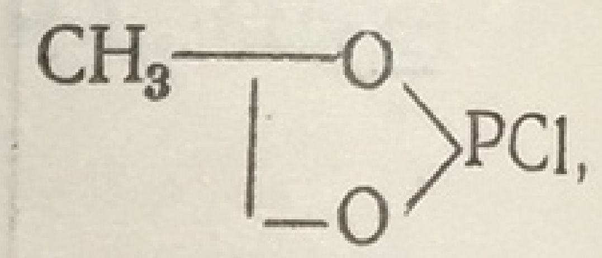
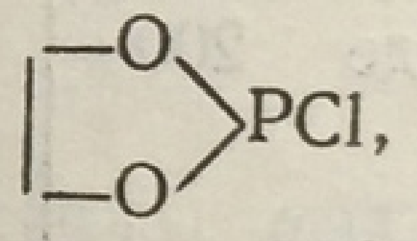
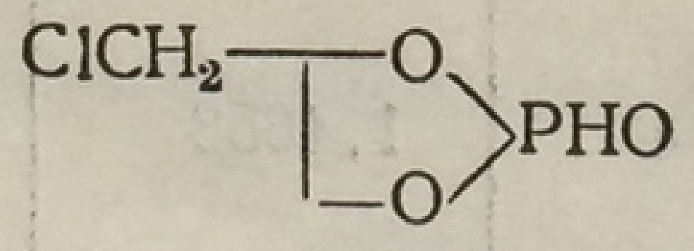
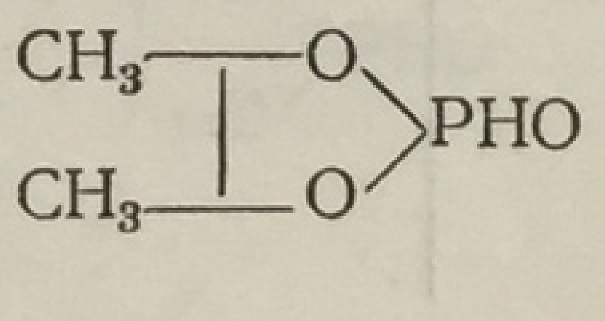
Полученное соединение		Исходные вещества
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_2H_7O_3P$	Диметилфосфит $(CH_3O)_2PHO$	PCl_3, CH_3OH
»	То же	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	Na_2HPO_3, $(CH_3)_2SO_4$
C_3		
$C_3H_7O_3P$	1,3,2-Диоксафосфоринаноксид-2 	, $H_2O(HCl)$
»	То же	 $H_2O(HCl)$
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, $HO(CH_2)_3OH$
»	4-Метил-1,3,2-диоксафосфоланоксид-2 	$(C_2H_5O)_2PHO$, $HOCH(CH_3)CH_2OH$

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
—	—	55—55,5/10	1,4036	1,2004	*238*
Введение PCl_3 и аммиака в 100%-ный избыток CH_3OH при —18 °C и pH 6	75	72—77/26	—	—	*64*
Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 с CH_3OH (безводным или водным) при 30—100 °C	86,2	—	—	—	*81*
—	36	63—66/16	1,4005 (25°)	—	*241*
Синтез в газовой фазе, температура на входе в реактор 95 – 100 °C, на выходе 200—250 °C	92—96	—	—	—	*291*
85—160 °C	—	—	—	—	*120*
Смешение реагентов	—	143—144/4	1,4658	—	*94*
То же	—	130—136/2 (не очищенный)	—	—	*97*
130 °C, 3 *ч*, 120—160 *мм рт. ст.* в атмосфере азота	79	97—98/2,5	1,4522	—	*101*
То же	78	84—86/2,3	1,4580	—	*101*

Продолжение

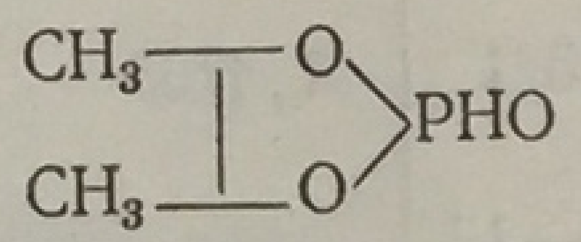
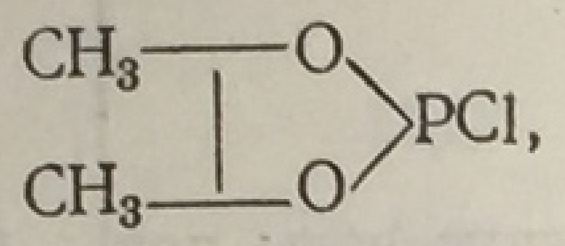
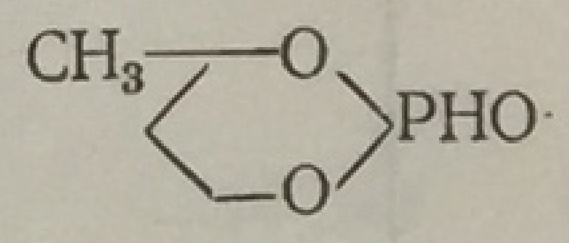
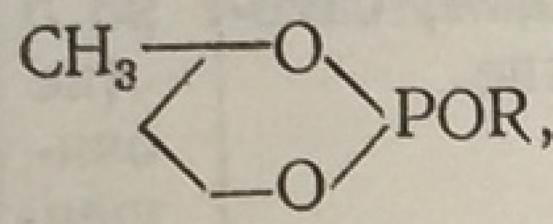
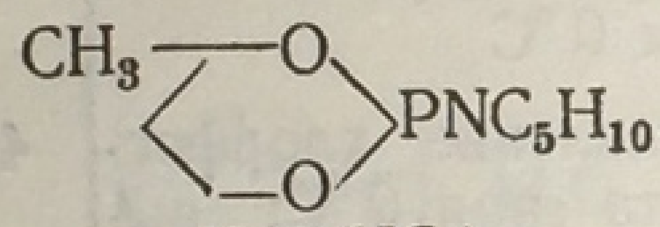
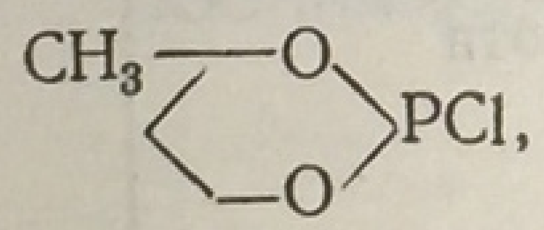
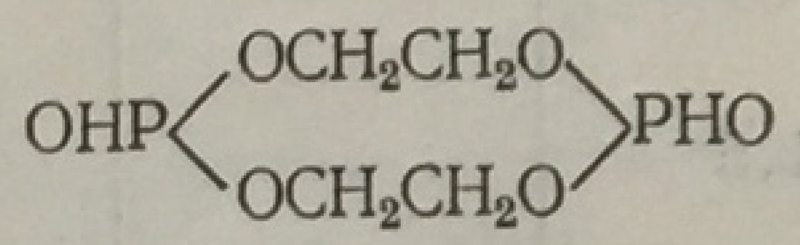
Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_3H_7O_3P$	4-Метил-1,3,2-диоксафосфоланоксид-2 	 H_2O	Диоксан, охлаждение	96	76,5/0,65	—	—	*51*
»	»	То же	Прибавление воды при охлаждении	86	96,5—97,5/1	1,4705	—	*106*
$C_3H_9O_3P$	Метилэтилфосфит $CH_3O(C_2H_5O)PHO$	$(CH_3O)_2POC_2H_5$, H_2O	Ацетон, 30 *мин*, саморазогревание	93,5 (не очищенный)	73—75/15—17	—	—	*114*
»	То же	PCl_3, $2CH_3OH + C_2H_5OH$	Четыреххлористый углерод, —5 °C, ток CO_2, выдержка 3 *ч* при 0 °C	78	53/1,5	—	—	*77*
$C_3H_9O_4P$	Метил-2-оксиэтилфосфит $CH_3O(HOCH_2CH_2O)PHO$	 H_2O	Прибавление хлорфосфита при 0 °C; выдержка 1 *ч* при 50—55 °C	46,5	128—129/1,5—2	1,4762	—	*50*
$C_3H_6O_3ClP$	4-Хлорметил-1,3,2-диоксафосфоланоксид-2 	$(C_2H_5O)_2PHO$, $HOCH(CH_2Cl)CH_2OH$	130 °C, 3 *ч*, 120—160 *мм рт. ст.* в атмосфере азота	83	125—126/2,3	1,4910	—	*101*
$C_3H_6O_3Cl_3P$	Метил-(2,2,2-трихлорэтил)-фосфит $CH_3O(Cl_3CCH_2O)PHO$	$(CH_3O)_2PHO$, $(Cl_3CCH_2O)_2PHO$	100—120 °C, 10—15 *ч*	42	85/1,5	—	—	*128*
$C_3H_8O_3ClP$	Метил-(2-хлорэтил)-фосфит $CH_3O(ClCH_2CH_2O)PHO$	PCl_3, $ClCH_2CH_2OH + CH_3OH$	Без растворителя, 19—25 °C, выдержка 30 *мин*	19	85—87/3	1,4417	1,3162	*78*
		$(CH_3O)_2PHO$, $(ClCH_2CH_2O)_2PHO$	110 °C, 15 *ч*	44	87/1,5	—	—	*128*
C_4								
$C_4H_9O_3P$	4,5-Диметил-1,3,2-диоксафосфоланоксид-2 	$(C_2H_5O)_2PHO$, $(CH_3CHOH)_2$	130 °C, 3 *ч*, 120—160 *мм рт. ст.* в атмосфере азота	75	84—85/2,3	1,4616	—	*101*

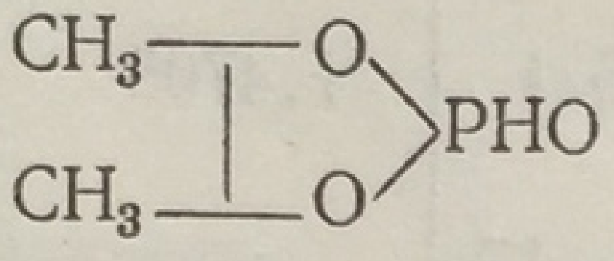
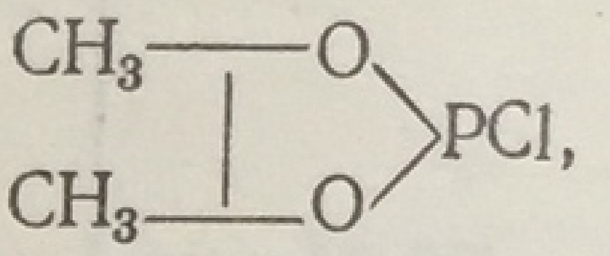
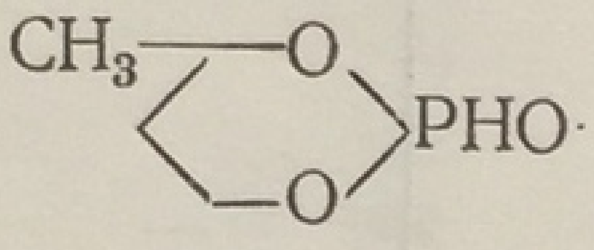
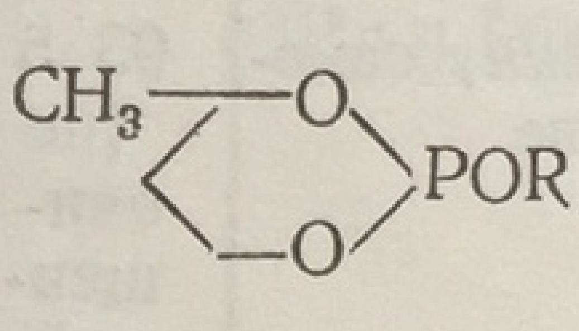
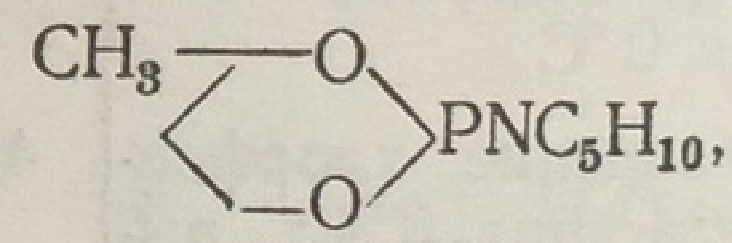
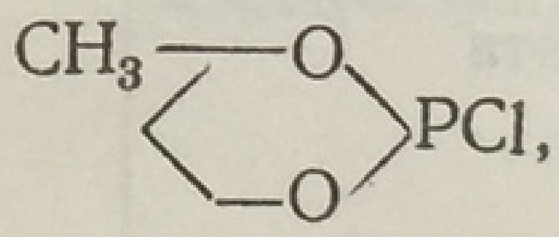
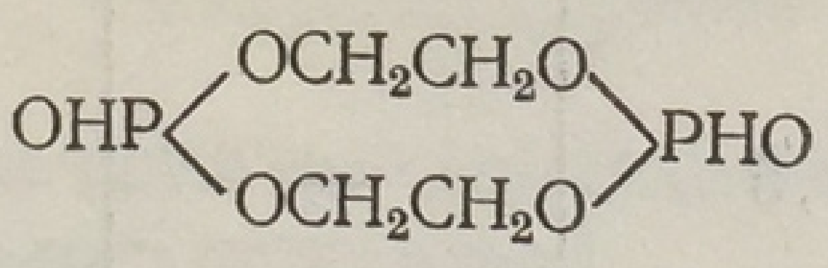
Полученное соединение		Исходные вещества
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_3H_7O_3P$	4-Метил-1,3,2-диоксафосфоланоксид-2 	 H_2O
»	»	То же
$C_3H_9O_3P$	Метилэтилфосфит $CH_3O(C_2H_5O)PHO$	$(CH_3O)_2POC_2H_5$, H_2O
»	То же	PCl_3, $2CH_3OH + C_2H_5OH$
$C_3H_9O_4P$	Метил-2-оксиэтилфосфит $CH_3O(HOCH_2CH_2O)PHO$	 H_2O
$C_3H_6O_3ClP$	4-Хлорметил-1,3,2-диоксафосфоланоксид-2 	$(C_2H_5O)_2PHO$, $HOCH(CH_2Cl)CH_2OH$
$C_3H_6O_3Cl_3P$	Метил-(2,2,2-трихлорэтил)-фосфит $CH_3O(Cl_3CCH_2O)PHO$	$(CH_3O)_2PHO$, $(Cl_3CCH_2O)_2PHO$
$C_3H_8O_3ClP$	Метил-(2-хлорэтил)-фосфит $CH_3O(ClCH_2CH_2O)PHO$	PCl_3, $ClCH_2CH_2OH + CH_3OH$
		$(CH_3O)_2PHO$, $(ClCH_2CH_2O)_2PHO$
C_4		
$C_4H_9O_3P$	4,5-Диметил-1,3,2-диоксафосфоланоксид-2 	$(C_2H_5O)_2PHO$, $(CH_3CHOH)_2$

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Диоксан, охлаждение	96	76,5/0,65	—	—	*51*
Прибавление воды при охлаждении	86	96,5—97,5/1	1,4705	—	*106*
Ацетон, 30 *мин*, саморазогревание	93,5 (не очищенный)	73—75/15—17	—	—	*114*
Четыреххлористый углерод, —5 °С, ток CO_2, выдержка 3 *ч* при 0 °С	78	53/1,5	—	—	*77*
Прибавление хлорфосфита при 0 °С; выдержка 1 *ч* при 50—55 °С	46,5	128—129/1,5—2	1,4762	—	*50*
130 °С, 3 *ч*, 120—160 *мм рт. ст.* в атмосфере азота	83	125—126/2,3	1,4910	—	*101*
100—120 °С, 10—15 *ч*	42	85/1,5	—	—	*128*
Без растворителя, 19—25 °С, выдержка 30 *мин*	19	85—87/3	1,4417	1,3162	*78*
110 °С, 15 *ч*	44	87/1,5	—	—	*128*
130 °С, 3 *ч*, 120—160 *мм рт. ст.* в атмосфере азота	75	84—85/2,3	1,4616	—	*101*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
C_4								
$C_4H_9O_3P$	4,5-Диметил-1,3,2-диоксафосфоланоксид-2 	, H_2O	Бензол, 1,5 *ч*	95	81—83/2	1,4610	—	*101*
»	4-Метил-1,3,2-диоксафосфоринаноксид-2 	, $H_2O(HCl)$ R=—$CH_2C_6H_5$, а также—CH_3, —C_4H_9, —$CH_2CH{=}CH_2$	Смешение реагентов	51,2	138—140/3 т. пл. 49—50 °C	—	—	*93, 95, 97*
»	То же	, $H_2O(HCl)$	Смешение реагентов	—	Т. пл. 48—49 °C	—	—	*94*
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, $HOCH(CH_3)CH_2CH_2OH$	130 °C, 3 *ч*, 120—160 *мм рт. ст.* в атмосфере азота	76	103—104/2,3	1,4547	—	*101*
»	»	, H_2O	Бензол, 1,5 *ч*	92	101—102/2	1,4528	—	*101*
$C_4H_{10}O_6P_2$		PCl_3, $HOCH_2CH_2OH$	Прибавление PCl_3 к эквимолекулярной смеси гликоля и ROH при 25 °C	56	117—118/2,3	1,4751	—	*101*
»	То же	То же	Диоксан	67	99,5/0,15	—	—	*60*
$C_4H_{11}O_3P$	Диэтилфосфит $(C_2H_5O)_2PHO$	PCl_3, C_2H_5OH	Прибавление PCl_3 к 96%-ному спирту	89	68,7—70/10	—	—	*54*
»	То же	То же	—	—	76,0/14	1,40807	1,07560	*232*
»	»	»	—	—	75/15	1,4080	1,0742	*238*
»	»	»	—	—	72—73/9	$n_{\alpha}^{18,4}$ 1,40566 $n_{He}^{18,4}$ 1,40751 $n_{\beta}^{18,4}$ 1,41230 $n_{\gamma}^{18,4}$ 1,41646	1,0728 1,0744 ($d_4^{18,4}$)	*242*

Полученное соединение		Исходные вещества
суммарная формула	название, структурная формула	
C_4		
$C_4H_9O_3P$	4,5-Диметил-1,3,2-диоксафосфоланоксид-2 	, H_2O
»	4-Метил-1,3,2-диоксафосфоринаноксид-2 	, $H_2O(HCl)$ R=$-CH_2C_6H_5$, а также$-CH_3$, $-C_4H_9$, $-CH_2CH=CH_2$
»	То же	, $H_2O(HCl)$
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, $HOCH(CH_3)CH_2CH_2OH$
»	»	, H_2O
$C_4H_{10}O_6P_2$		PCl_3, $HOCH_2CH_2OH$
»	То же	То же
$C_4H_{11}O_3P$	Диэтилфосфит $(C_2H_5O)_2PHO$	PCl_3, C_2H_5OH
»	То же	То же
»	»	»
»	»	»

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Бензол, 1,5 *ч*	95	81—83/2	1,4610	—	*101*
Смешение реагентов	51,2	138—140/3 т. пл. 49—50 °С	—	—	*93, 95, 97*
Смешение реагентов	—	Т. пл. 48—49 °С	—	—	*94*
130 °С, 3 *ч*, 120—160 *мм рт. ст.* в атмосфере азота	76	103—104/2,3	1,4547	—	*101*
Бензол, 1,5 *ч*	92	101—102/2	1,4528	—	*101*
Прибавление PCl_3 к эквимолекулярной смеси гликоля и ROH при 25 °С	56	117—118/2,3	1,4751	—	*101*
Диоксан	67	99,5/0,15	—	—	*60*
Прибавление PCl_3 к 96%-ному спирту	89	68,7—70/10	—	—	*54*
—	—	76,0/14	1,40807	1,07560	*232*
—	—	75/15	1,4080	1,0742	*238*
—	—	72—73/9	$n_\alpha^{18,4}$ 1,40566 $n_{He}^{18,4}$ 1,40751 $n_\beta^{18,4}$ 1,41230 $n_\gamma^{18,4}$ 1,41646	1,0728 1,0744 ($d_4^{18,4}$)	*242*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_4H_{11}O_3P$	Диэтилфосфит $(C_2H_5O)_2PHO$	PCl_3, C_2H_5OH	Без растворителя, охлаждение, иногда в атмосфере CO_2	60—70	—	—	—	*3, 49* *243—247*
»	То же	То же	Четыреххлористый углерод, без охлаждения, 30 *мин* кипячения в токе воздуха	93	73—74/14	—	—	*43, 61*
»	»	»	Эфир, охлаждение в токе воздуха, через 30 *мин* нейтрализация током NH_3	93	87/20	—	—	*43, 52*
»	»	»	Эфир, охлаждение, 2 *моль* пиридина	85	72—73/9	—	—	*65, 248*
»	»	»	Бензол, 5 - 10 °C	90	74—75/14	—	—	*53, 145*
»	»	»	Гексан, кипячение	75—90	—	—	—	*59*
»	»	»	Прибавление водного спирта к PCl_3 в гексане при кипячении	86,2	—	—	—	*58*
»	»	»	—	—	71/10	1,4061	1,0735 (d_{20})	*152, 241*
»	»	»	Гексан, 10 °C, непрерывное удаление нижнего слоя $(C_2H_5O)_2PHO$ с последующей его нейтрализацией NH_3	76	188	—	—	*63*
»	»	»	Введение PCl_3 и NH_3 в 100%-ный избыток спирта при —18 °C и pH 6	89,9	58 - 61/6	—	—	*64*
»	»	»	Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 с C_2H_5OH (безводным или водным) при 30—100 °C	95	—	—	—	*81*
»	»	$(C_2H_5O)_3P$, H_3PO_3	25 °C	—	86—91/26—30	—	—	*84*
»	»	$(C_2H_5O)_3P$, CH_3COOH	110—115 °C, 17 *ч*	76	76—80/14	1,4090	—	*32*
»	»	$(C_2H_5O)_3P$, C_3H_7COOH	140—150 °C, 18 *ч*	64	109—112/65	1,4105	—	*32*
»	»	$(C_2H_5O)_3P$, C_6H_5COOH	170 °C, 15 *ч*	—	—	—	—	*32*
»	»	$(C_2H_5O)_3P$, $H_2O(HCl)$	Смешение реагентов	—	74—75/14	—	—	*86*

Полученное соединение		Исходные вещества
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_4H_{11}O_3P$	Диэтилфосфит $(C_2H_5O)_2PHO$	PCl_3, C_2H_5OH
»	То же	То же
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	$(C_2H_5O)_3P$, H_3PO_3
»	»	$(C_2H_5O)_3P$, CH_3COOH
»	»	$(C_2H_5O)_3P$, C_3H_7COOH
»	»	$(C_2H_5O)_3P$, C_6H_5COOH
»	»	$(C_2H_5O)_3P$, $H_2O(HCl)$

Условия ре

Без растворите
лаждение, и
атмосфере С

Четыреххлорис
лерод, без о
ния, 30 *мин*
ния в токе в

Эфир, охлажд
токе воздуха
30 *мин* нейт
ция током N

Эфир, охла
2 *моль* пирид

Бензол, 5 – 10 °

Гексан, кипячен

Прибавление
спирта к PCl_3
сане при кипя

—

Гексан, 10 °C,
рывное уд
нижнего слоя
$(C_2H_5O)_2PHO$
следующей его
рализацией NH

Введение PCl_3 и
100%-ный и
спирта при —
pH 6

Непрерывный п
взаимодействия
с C_2H_5OH (безв
или водным)
30—100 °C

25 °C

110—115 °C, 17

140—150 °C, 18

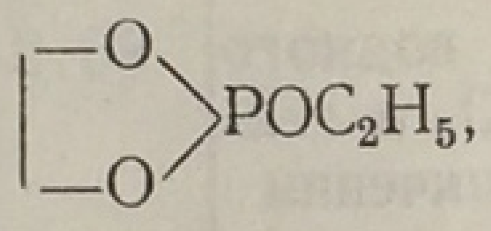
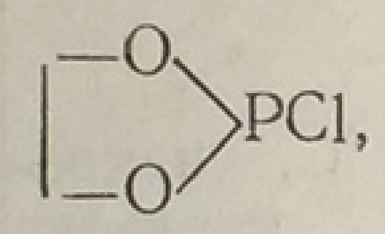
170 °C, 15 *ч*

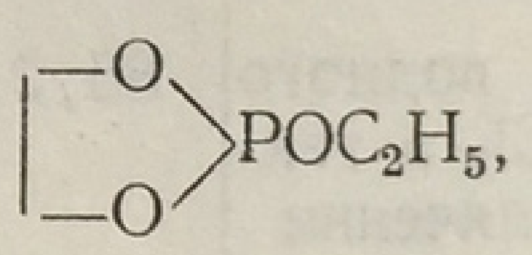
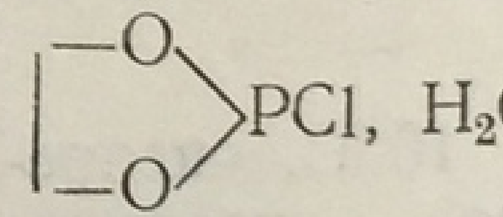
Смешение реагент

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Без растворителя, охлаждение, иногда в атмосфере CO_2	60—70	—	—	—	*3, 49* *243—247*
Четыреххлористый углерод, без охлаждения, 30 *мин* кипячения в токе воздуха	93	73—74/14	—	—	*43, 61*
Эфир, охлаждение в токе воздуха, через 30 *мин* нейтрализация током NH_3	93	87/20	—	—	*43, 52*
Эфир, охлаждение, 2 *моль* пиридина	85	72—73/9	—	—	*65, 248*
Бензол, 5–10 °C	90	74—75/14	—	—	*53, 145*
Гексан, кипячение	75—90	—	—	—	*59*
Прибавление водного спирта к PCl_3 в гексане при кипячении	86,2	—	—	—	*58*
—	—	71/10	1,4061	1,0735 (d_{20})	*152, 241*
Гексан, 10 °C, непрерывное удаление нижнего слоя $(C_2H_5O)_2PHO$ с последующей его нейтрализацией NH_3	76	188	—	—	*63*
Введение PCl_3 и NH_3 в 100%-ный избыток спирта при —18 °C и pH 6	89,9	58–61/6	—	—	*64*
Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 с C_2H_5OH (безводным или водным) при 30—100 °C	95	—	—	—	*81*
25 °C	—	86—91/26—30	—	—	*84*
110—115 °C, 17 *ч*	76	76—80/14	1,4090	—	*32*
140—150 °C, 18 *ч*	64	109—112/65	1,4105	—	*32*
170 °C, 15 *ч*	—	—	—	—	*32*
Смешение реагентов	—	74—75/14	—	—	*86*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_4H_{11}O_3P$	Диэтилфосфит $(C_2H_5O)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2POCH_3$, H_2O	Ацетон, 30 *мин* кипячения	58	65–66/8	1,4070 (21 °C)	—	*105*
»	То же	H_3PO_3, CH_3CHN_2	Эфир, —5 °C в атмосфере CO_2	—	186—187	—	—	*116*
»	»	P_4O_6, C_2H_5OH	Прибавление спирта к P_4O_6 при охлаждении	—	184—185	—	1,0749 ($d_4^{15,5}$)	*139*
»	»	$PbHPO_3$, C_2H_5J	175 °C, 60 *ч*	—	184—185	—	1,0555 $\left(d_{20,5}^{20,5}\right)$	*119*
»	Метилпропилфосфит $CH_3O(C_3H_7O)PHO$	$C_3H_7OP(OCH_3)_2$, $H_2O(H^+)$	—	—	63/12	1,4120	1,0686	*87*
»	Метилизопропилфосфит $CH_3O($*изо*-$C_3H_7O)PHO$	PCl_3, *изо*-C_3H_7OH, $2CH_3OH$	Четыреххлористый углерод, —5 °C, в токе CO_2, выдержка 3 *ч* при 0 °C	59	53—55/2	—	—	*77*
$C_4H_{11}O_4P$	Этил-(2-оксиэтил)-фосфит $C_2H_5O(HOC_2H_4O)PHO$	, $H_2O(HCl)$	Смешение реагентов	—	142—144/11	1,4825	—	*92*
»	То же	, H_2O	15—20 °C, выдержка 30 *мин* при 60 °C	25,6	133—135/2—2,5	1,4852	—	*50*
$C_4H_9O_3Cl_2P$	Ди-(2-хлорэтил)-фосфит $(ClCH_2CH_2O)_2PHO$	$(ClCH_2CH_2O)_3P$, H_3PO_3	80 °C, 2 *ч*	91,7	110/0,5	1,4701 (25 °C)	1,1057 (d_{25}^{25})	*22*
»	То же	PCl_3, $ClCH_2CH_2OH$	Без растворителя, 15—25 °C, выдержка 1 *ч*	63	119—120/3,5—4	1,4708	1,4025	*78*, *226*
»	»	То же	Эфир	72	129/0,6	—	—	*249*
»	»	H_3PO_3, $ClCH_2CH_2OH$	Кипячение в *м*-ксилоле в присутствии H_2SO_4 или CH_3COOK до прекращения отгонки воды	70	118—119/4	1,4708	1,4035	*271*
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, $ClCH_2CH_2OH$	Отгонка спирта, 150—185 °C, H_3PO_4	43	129—132/2	1,4695	1,4054	*276*
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, $ClCH_2CH_2OH$	~100 °C, 7 *ч*	93	119—120/3	1,4408	1,4035	*277*
»	Метил-(1,3-дихлоризопропил)-фосфит $CH_3O[(ClCH_2)_2CHO]PHO$	$(CH_3O)_2PHO$, $[(ClCH_2)_2CHO]_2PHO$	120 °C, 10—15 *ч*	100–31	100/1	—	—	*128*

Полученное соединение		Исходные вещества
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_4H_{11}O_3P$	Диэтилфосфит $(C_2H_5O)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2POCH_3$, H_2O
»	То же	H_3PO_3, CH_3CHN_2
»	»	P_4O_6, C_2H_5OH
»	»	$PbHPO_3$, C_2H_5J
»	Метилпропилфосфит $CH_3O(C_3H_7O)PHO$	$C_3H_7OP(OCH_3)_2$, $H_2O(H^+)$
»	Метилизопропилфосфит CH_3O(*изо*-C_3H_7O)PHO	PCl_3, *изо*-C_3H_7OH, $2CH_3OH$
$C_4H_{11}O_4P$	Этил-(2-оксиэтил)-фосфит $C_2H_5O(HOC_2H_4O)PHO$	, $H_2O(HCl)$
»	То же	, H_2O
$C_4H_9O_3Cl_2P$	Ди-(2-хлорэтил)-фосфит $(ClCH_2CH_2O)_2PHO$	$(ClCH_2CH_2O)_3P$, H_3PO_3
»	То же	PCl_3, $ClCH_2CH_2OH$
»	»	То же
»	»	H_3PO_3, $ClCH_2CH_2OH$
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, $ClCH_2CH_2OH$
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, $ClCH_2CH_2OH$
»	Метил-(1,3-дихлоризопропил)-фосфит $CH_3O[(ClCH_2)_2CHO]PHO$	$(CH_3O)_2PHO$, $[(ClCH_2)_2CHO]_2PHO$

Условия

Ацетон, 30
чения

Эфир, —5 °
сфере CO

Прибавление
P_4O_6 при с
175 °C,

—

Четыреххлор
лерод, —5
CO_2, выд
при 0 °C

Смешение ре

15—20 °C, вы
30 *мин* пр

80 °C,

Без раствори
25 °C, выд

Эфир

Кипячение в
в присутст
или CH_3
прекращен
воды

Отгонка спир
185 °C, H_3

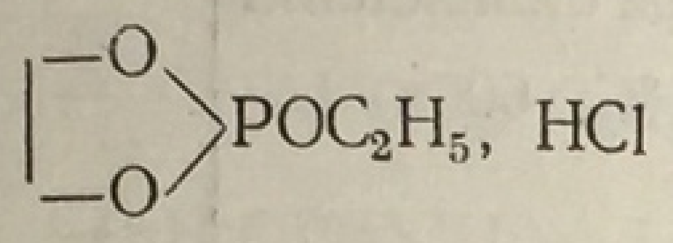
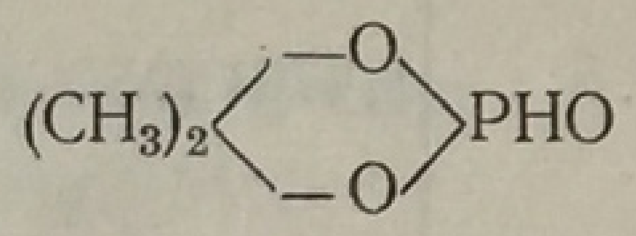
~100 °C

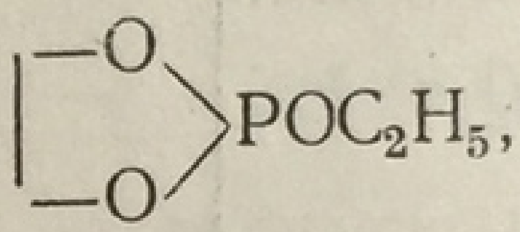
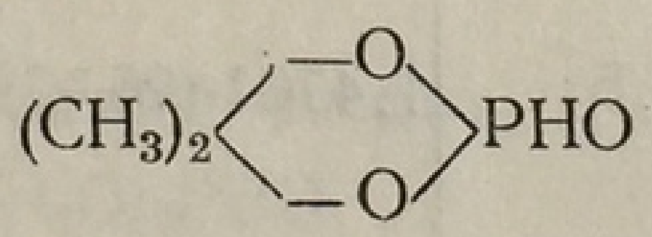
120 °C, 10

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Ацетон, 30 *мин* кипячения	58	65 – 66/8	1,4070 (21 °С)	—	*105*
Эфир, —5 °С в атмосфере CO_2	—	186—187	—	—	*116*
Прибавление спирта к P_4O_6 при охлаждении	—	184—185	—	1,0749 ($d_4^{15,5}$)	*139*
175 °С, 60 *ч*	—	184—185	—	1,0555 $\left(d_{20,5}^{20,5}\right)$	*119*
—	—	63/12	1,4120	1,0686	*87*
Четыреххлористый углерод, —5 °С, в токе CO_2, выдержка 3 *ч* при 0 °С	59	53—55/2	—	—	*77*
Смешение реагентов	—	142—144/11	1,4825	—	*92*
15—20 °С, выдержка 30 *мин* при 60 °С	25,6	133—135/2—2,5	1,4852	—	*50*
80 °С, 2 *ч*	91,7	110/0,5	1,4701 (25 °С)	1,1057 (d_{25}^{25})	*22*
Без растворителя, 15—25 °С, выдержка 1 *ч*	63	119—120/3,5—4	1,4708	1,4025	*78*, *226*
Эфир	72	129/0,6	—	—	*249*
Кипячение в *м*-ксилоле в присутствии H_2SO_4 или CH_3COOK до прекращения отгонки воды	70	118—119/4	1,4708	1,4035	*271*
Отгонка спирта, 150—185 °С, H_3PO_4	43	129—132/2	1,4695	1,4054	*276*
~100 °С, 7 *ч*	93	119—120/3	1,4408	1,4035	*277*
120 °С, 10—15 *ч*	100–31	100/1	—	—	*128*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные вещества	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_4H_9O_3F_2P$	Ди-(2-фторэтил)-фосфит $(FCH_2CH_2O)_2PHO$	PCl_3, FCH_2CH_2OH	Четыреххлористый углерод	—	109—110/1,7	—	—	*60*
»	То же	То же	Без растворителя, охлаждение	—	102/2	1,4143	1,3738	*227*
$C_4H_{10}O_3ClP$	Этил-(2-хлорэтил)-фосфит $C_2H_5O(ClCH_2CH_2O)PHO$	$(C_2H_5O)_2PCl$, $HOCH_2CH_2OH$	Прибавление гликоля при 0 °C	—	114—116/12	1,4437	1,2497	*224*
»	То же	, HCl (газ)	0 °C	—	111—113/10	1,4430	1,2560	*224*
C_5								
$C_5H_{11}O_3P$	Этилаллилфосфит $C_2H_5O(CH_2{=}CHCH_2O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_2H_5$, $CH_2{=}CHCH_2OH$	Прибавление 1 *моль* $CH_2{=}CHCH_2OH$ к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °C, затем обработка раствором 1 *моль* NaOH	49	55—56/1,5	1,4279	—	*138*
»	5,5-Диметил-1,3,2-диоксафосфоринан-оксид-2 	$(C_2H_5O)_2PHO$, $HOCH_2C(CH_3)_2CH_2OH$	130 °C, 3 *ч*, 120—160 *мм рт. ст.* в атмосфере азота	85	103—104/2,3 т. пл. 53—55 °C	—	—	*101*
»	То же	PCl_3, $HOCH_2C(CH_3)_2CH_2OH$	Прибавление PCl_3 к гликолю и ROH при 25 °C	62	142—145/2,9 т. пл. 48—50 °C	—	—	*220, 223*
$C_5H_{13}O_3P$	Метилбутилфосфит $CH_3O(C_4H_9O)PHO$	PCl_3, C_4H_9OH, $2CH_3OH$	Четыреххлористый углерод, —5 °C в токе CO_2, выдержка 3 *ч* при 0 °C	—	65—68/2,5	—	—	*77*
»	То же	$C_4H_9OP(OCH_3)_2$, $H_2O(H^+)$	—	—	79—81/10	1,4174	1,0430	*87*
»	Этилпропилфосфит $C_2H_5O(C_3H_7O)PHO$	$C_3H_7OP(OC_2H_5)_2$, $H_2O(H^+)$	—	—	97—99/24	1,4110	1,0354	*87*
»	То же	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_2H_5$, C_3H_7OH	Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °C, затем обработка раствором 1 *моль* NaOH	51	51—52/1	1,4137	—	*138*

Полученное соединение		Исходные вещества
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_4H_9O_3F_2P$	Ди-(2-фторэтил)-фосфит $(FCH_2CH_2O)_2PHO$	PCl_3, FCH_2CH_2OH
»	То же	То же
$C_4H_{10}O_3ClP$	Этил-(2-хлорэтил)-фосфит $C_2H_5O(ClCH_2CH_2O)PHO$	$(C_2H_5O)_2PCl$, $HOCH_2CH_2OH$
»	То же	, HCl (газ)
C_5		
$C_5H_{11}O_3P$	Этилаллилфосфит $C_2H_5O(CH_2{=}CHCH_2O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_2H_5$, $CH_2{=}CHCH_2OH$
»	5,5-Диметил-1,3,2-диоксафосфоринан-оксид-2 	$(C_2H_5O)_2PHO$, $HOCH_2C(CH_3)_2CH_2OH$
»	То же	PCl_3, $HOCH_2C(CH_3)_2CH_2OH$
$C_5H_{13}O_3P$	Метилбутилфосфит $CH_3O(C_4H_9O)PHO$	PCl_3, C_4H_9OH, $2CH_3OH$
»	То же	$C_4H_9OP(OCH_3)_2$, $H_2O(H^+)$
»	Этилпропилфосфит $C_2H_5O(C_3H_7O)PHO$	$C_3H_7OP(OC_2H_5)_2$, $H_2O(H^+)$
»	То же	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_2H_5$, C_3H_7OH

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Четыреххлористый углерод	—	109—110/1,7	—	—	*60*
Без растворителя, охлаждение	—	102/2	1,4143	1,3738	*227*
Прибавление гликоля при 0 °C	—	114—116/12	1,4437	1,2497	*224*
0 °C	—	111—113/10	1,4430	1,2560	*224*
Прибавление 1 *моль* $CH_2{=}CHCH_2OH$ к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °C, затем обработка раствором 1 *моль* NaOH	49	55—56/1,5	1,4279	—	*138*
130 °C, 3 *ч*, 120—160 *мм рт. ст.* в атмосфере азота	85	103—104/2,3 т. пл. 53—55 °C	—	—	*101*
Прибавление PCl_3 к гликолю и ROH при 25 °C	62	142—145/2,9 т. пл. 48—50 °C	—	—	*220, 223*
Четыреххлористый углерод, —5 °C в токе CO_2, выдержка 3 *ч* при 0 °C	—	65—68/2,5	—	—	*77*
—	—	79—81/10	1,4174	1,0430	*87*
—	—	97—99/24	1,4110	1,0354	*87*
Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °C, затем обработка раствором 1 *моль* NaOH	51	51—52/1	1,4137	—	*138*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_5H_{13}O_3P$	Этилизопропилфосфит $C_2H_5O(\text{изо-}C_3H_7O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_2H_5$, $\text{изо-}C_3H_7OH$	Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °C, затем обработка раствором 1 *моль* NaOH	31	40—41/1	1,4091	—	*138*
C_6								
$C_6H_7O_3P$	Дипропаргилфосфит $(CH\equiv CCH_2O)_2PHO$	$(CH_3O)_2PHO$ или $(C_2H_5O)_2PHO$, $CH\equiv CCH_2OH$	150—160 °C	90	125—135/8	—	—	*127*
$C_6H_{11}O_3P$	Диаллилфосфит $(CH_2{=}CHCH_2O)_2PHO$	PCl_3, $CH_2{=}CHCH_2OH$	Без растворителя, охлаждение	65,7	97,5—98,5/8	1,4430	1,079 (d_0^{20})	*73, 5*
»	То же	То же	Четыреххлористый углерод	86,4	—	—	—	*61*
»	»	»	Толуол, от —30 до —20 °C в токе воздуха, обработка NH_3 при 0 °C	—	80/2	—	—	*74*
»	»	»	Бензол, 0 °C, 2 *моль* $(C_2H_5)_3N$	72	58—62/0,5	—	—	*72*
			Дихлорэтан, 10—60 °C, 2 *моль* основания	—	—	—	—	*234*
»	»	$(CH_3O)_2PHO$ или $(C_2H_5O)_2PHO$, $CH_2{=}CHCH_2OH$	150—160 °C	—	98/8	—	—	*127*
»	»	$(CH_2{=}CHCH_2O)_3P$, HCl (газ)	Охлаждение	45	97—98/8	1,4430	—	*5*
$C_6H_{11}O_7P$	Ди-(1-карбоксиэтил)-фосфит $[HOOCCH(CH_3)O]_2PHO$	PJ_3, $CH_3CH(OH)COOH$	— Выделен в виде $(C_6H_8O_7P)_2Ca_3 \cdot 8H_2O$	—	—	—	—	*250*
$C_6H_{13}O_3P$	Аллилизопропилфосфит $CH_2\ CHCH_2O(\text{изо-}C_3H_7O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_3H_7\text{-изо}$, $CH_2{=}CHCH_2OH$	Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °C, затем обработка раствором 1 *моль* NaOH	44	36—37/0,04	1,4274	—	*138*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_5H_{13}O_3P$	Этилизопропилфосфит C_2H_5O(*изо*-C_3H_7O)PHO	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_2H_5$, *изо*-$C_3H_7OH$
C_6		
$C_6H_7O_3P$	Дипропаргилфосфит $(CH{\equiv}CCH_2O)_2PHO$	$(CH_3O)_2PHO$ или $(C_2H_5O)_2PHO$, $CH{\equiv}CCH_2OH$
$C_6H_{11}O_3P$	Диаллилфосфит $(CH_2{=}CHCH_2O)_2PHO$	PCl_3, $CH_2{=}CHCH_2OH$
»	То же	То же
»	»	»
»	»	»
»	»	$(CH_3O)_2PHO$ или $(C_2H_5O)_2PHO$, $CH_2{=}CHCH_2OH$
»	»	$(CH_2{=}CHCH_2O)_3P$, HCl (газ)
$C_6H_{11}O_7P$	Ди-(1-карбоксиэтил)-фосфит $[HOOCCH(CH_3)O]_2PHO$	PJ_3, $CH_3CH(OH)COOH$
$C_6H_{13}O_3P$	Аллилизопропилфосфит $CH_2{=}CHCH_2O$(*изо*-C_3H_7O)PHO	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_3H_7$-*изо*, $CH_2{=}CHCH_2OH$

Условия

Прибавлени
спирта к
гидрида
выдержка
40—50 °С
работка
1 *моль* N

150—

Без раствор
лаждение

Четыреххло
лерод

Толуол, о
—20 °С в
духа, обра
при 0 °С

Бензол, 0 °
$(C_2H_5)_3N$

Дихлорэтан,
2 *моль* ос

150—1

Охлаждение

—

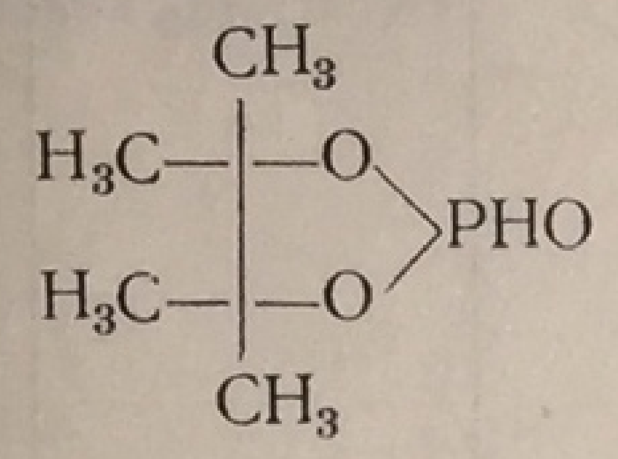
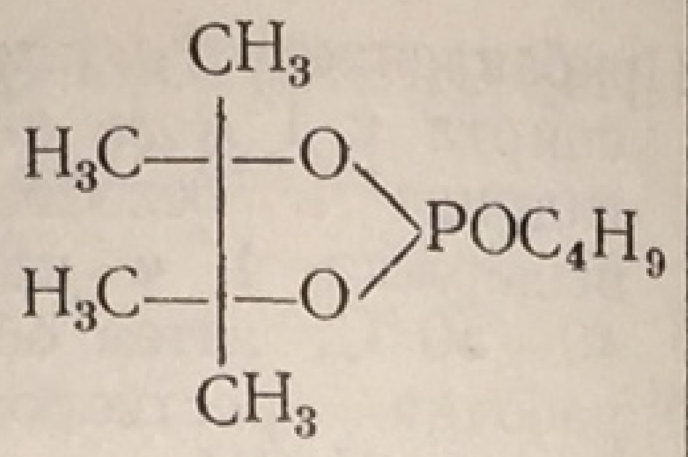
Выделен в
$(C_6H_8O_7P)_2$

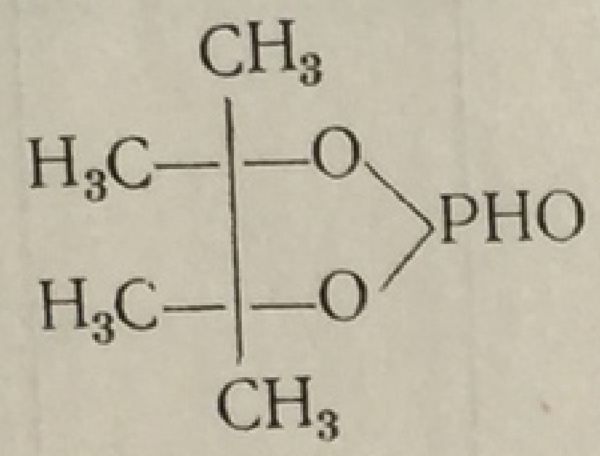
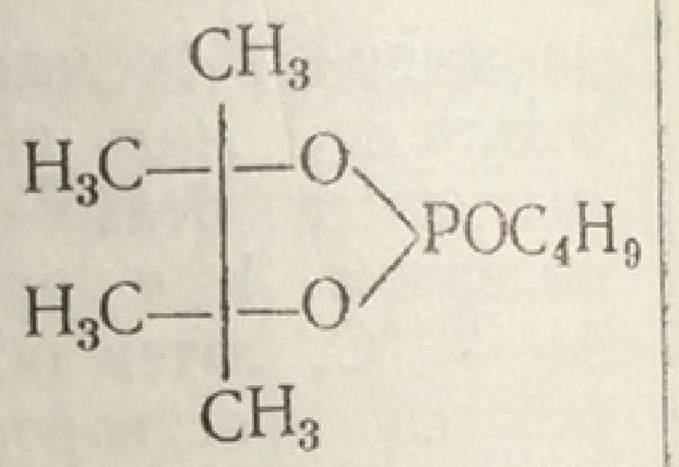
Прибавление
спирта к
гидрида в
выдержка
40—50 °С,
работка
1 *моль* Na

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °С, затем обработка раствором 1 *моль* NaOH	31	40—41/1	1,4091	—	*138*
150—160 °С	90	125—135/8	—	—	*127*
Без растворителя, охлаждение	65,7	97,5—98,5/8	1,4430	1,079 (d_0^{20})	*73, 5*
Четыреххлористый углерод	86,4	—	—	—	*61*
Толуол, от —30 до —20 °С в токе воздуха, обработка NH_3 при 0 °С	—	80/2	—	—	*74*
Бензол, 0 °С, 2 *моль* $(C_2H_5)_3N$	72	58—62/0,5	—	—	*72*
Дихлорэтан, 10—60 °С, 2 *моль* основания	—	—	—	—	*234*
150—160 °С	—	98/8	—	—	*127*
Охлаждение	45	97—98/8	1,4430	—	*5*
—	—	—	—	—	*250*
Выделен в виде $(C_6H_8O_7P)_2Ca_3 \cdot 8H_2O$					
Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °С, затем обработка раствором 1 *моль* NaOH	44	36—37/0,04	1,4274	—	*138*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_6H_{13}O_3P$	4,4,5,5-Тетраметил-1,3,2-диоксафосфоланоксид-2 	$H_2O(HCl)$, 	Смешение реагентов	—	Т. пл. 106,5—108 °C	—	—	*96*
$C_6H_{15}O_3P$	Дипропилфосфит $(C_3H_7O)_2PHO$	PCl_3, C_3H_7OH	—	—	87,0/6	1,41835	1,01792	*232*
»	То же	То же	—	—	91,5/11	1,4172	1,0184	*238*
»	»	»	Бензол, 5—10 °C	80—90	83—84/17	—	—	*53*, *145*
»	»	»	Четыреххлористый углерод, охлаждение, выдержка 1 *ч* при 20 °C	85	93—95/11 (исправлено)	1,4140	—	*233*
»	»	»	Эфир, ниже 5 °C	—	59,5/1,5	1,4180	—	*52*
»	»	»	Эфир, охлаждение, 2 *моль* пиридина	96	91—92/10	—	—	*65*, *248*
»	»	»	—	79	50/0,3	1,4150 (25 °C)	1,0098 (d_{25})	*41*, *152*, *241*, *286*
»	»	»	Гексан, 10 °C, непрерывное удаление нижнего слоя дипропилфосфита с последующей его нейтрализацией NH_3	77	215	—	—	*63*
»	»	»	Введение PCl_3 и NH_3 в 100%-ный избыток C_3H_7OH при —18 °C, pH 6	82,5	88—91/10	—	—	*64*
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, C_3H_7OH	140—165 °C, 3,5 *ч*, C_3H_7ONa	86	70—72/4	—	—	*124*
»	»	$(C_3H_7O)_3P$, $H_2O(H^+)$	Смешение реагентов	—	91—91,5/9	—	—	*86*
»	»	$[(C_3H_7O)_2P]_2O$, H_2O	То же	89	107—108/13,5	1 4173 (23 °C)	1,036 2 (d_0^0)	*141*
»	Диизопропилфосфит $(изо\text{-}C_3H_7O)_2PHO$	PCl_3, *изо*-C_3H_7OH	Без растворителя, охлаждение	86,4	80—81/16	—	—	*43*, *48*, *247*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_6H_{13}O_3P$	4,4,5,5-Тетраметил-1,3,2-диоксафосфоланоксид-2 	$H_2O(HCl)$, 
$C_6H_{15}O_3P$	Дипропилфосфит $(C_3H_7O)_2PHO$	PCl_3, C_3H_7OH
»	То же	То же
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, C_3H_7OH
»	»	$(C_3H_7O)_3P$, $H_2O(H^+)$
»	»	$[(C_3H_7O)_2P]_2O$, H_2O
»	Диизопропилфосфит (*изо*-$C_3H_7O)_2PHO$	PCl_3, *изо*-C_3H_7OH

Условия реакци
Смешение реагентов
—
—
Бензол, 5—10 °C
Четыреххлористый лерод, охлажде выдержка 1 *ч* 20 °C
Эфир, ниже 5 °C
Эфир, охлажде 2 *моль* пиридина
—
Гексан, 10 °C, не рывное удал нижнего слоя ди пилфосфита с по дующей его ней лизацией NH_3
Введение PCl_3 и N 100%-ный изб C_3H_7OH при —1 pH 6
140—165 °C, 3, C_3H_7ONa
Смешение реагент
То же
Без растворителя, лаждение

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Смешение реагентов	—	Т. пл. 106,5—108 °С	—	—	*96*
—	—	87,0/6	1,41835	1,01792	*232*
—	—	91,5/11	1,4172	1,0184	*238*
Бензол, 5—10 °С	80—90	83—84/17	—	—	*53, 145*
Четыреххлористый углерод, охлаждение, выдержка 1 *ч* при 20 °С	85	93—95/11 (исправлено)	1,4140	—	*233*
Эфир, ниже 5 °С	—	59,5/1,5	1,4180	—	*52*
Эфир, охлаждение, 2 *моль* пиридина	96	91—92/10	—	—	*65, 248*
—	79	50/0,3	1,4150 (25 °С)	1,0098 (d_{25})	*41, 152, 241, 286*
Гексан, 10 °С, непрерывное удаление нижнего слоя дипропилфосфита с последующей его нейтрализацией NH_3	77	215	—	—	*63*
Введение PCl_3 и NH_3 в 100%-ный избыток C_3H_7OH при —18 °С, pH 6	82,5	88—91/10	—	—	*64*
140—165 °С, 3,5 *ч*, C_3H_7ONa	86	70—72/4	—	—	*124*
Смешение реагентов	—	91—91,5/9	—	—	*86*
То же	89	107—108/13,5	1 4173 (23 °С)	1,036 2 (d_0^0)	*141*
Без растворителя, охлаждение	86,4	80—81/16	—	—	*43, 48, 247*

Продолжение

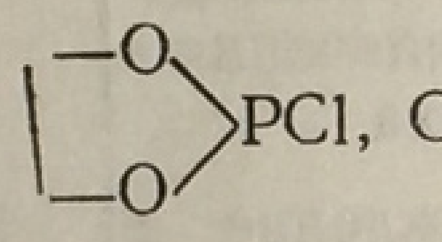
Полученное соединение: суммарная формула	Полученное соединение: название, структурная формула	Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
$C_6H_{15}O_3P$	Диизопропилфосфит (*изо*-$C_3H_7O)_2PHO$	PCl_3, *изо*-C_3H_7OH, H_2O	Без растворителя 0—20 °C	73	—	—	—	79
»	»	PCl_3, *изо*-C_3H_7OH	Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 с *изо*-C_3H_7OH (безводным или водным) при 30—100 °C	96	—	—	—	81
»	»	То же	—	—	80,5/12	1,40903	0,99626	232
»	»	»	—	—	69,5/9	1,4008	0,9981	238
»	»	»	Бензол, 5—10 °C	80—90	91—92/11	—	—	53, 145
»	»	»	Четыреххлористый углерод, без охлаждения, 1 *ч* кипячения в токе воздуха	88	80—81/16	—	—	43
»	»	»	Эфир, охлаждение в токе воздуха, через 30 *мин* обработка NH_3	89	79/14	—	—	43, 52
»	»	»	—	—	91—92/20	1,4064	0,9946 (d_{20})	152, 241
»	»	»	Гексан, 10 °C, непрерывное удаление нижнего слоя (*изо*-$C_3H_7O)_2PHO$ с последующей его нейтрализацией NH_3	75	189	—	—	63
»	»	»	Введение PCl_3 и аммиака в 100%-ный избыток *изо*-C_3H_7OH при —18 °C и pH 6	91	71—73/10	—	—	64
»	»	(*изо*-$C_3H_7O)_2POC_2H_5$, H_2O	Ацетон, 14 *ч* кипячения	75	89—90/10	—	—	105
»	Этилбутилфосфит $C_2H_5O(C_4H_9O)PHO$	$C_4H_9OPCl_2$, C_2H_5OH	Без растворителя, 18—20 °C	69	71—73/2	1,416	1,018	75, 76
»	То же	$(C_2H_5)_2PHO$, C_4H_9OH	150—155 °C, 55 *мм рт. ст.*, отгонка C_2H_5OH	45	99—100/13	1,4139 (27°)	1,0120 (d_0^{27})	121

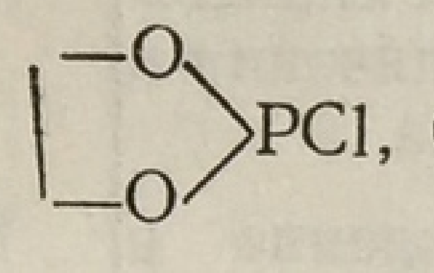
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_6H_{15}O_3P$	Диизопропилфосфит (*изо*-$C_3H_7O)_2PHO$	PCl_3, *изо*-C_3H_7OH, H_2O
»	»	PCl_3, *изо*-C_3H_7OH
»	»	То же
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	(*изо*-$C_3H_7O)_2POC_2H_5$, H_2O
»	Этилбутилфосфит $C_2H_5O(C_4H_9O)PHO$	$C_4H_9OPCl_2$, C_2H_5OH
»	То же	$(C_2H_5O)_2PHO$, C_4H_9OH

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Без растворителя 0—20 °С	73	—	—	—	*79*
Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 с *изо*-C_3H_7OH (безводным или водным) при 30—100 °С	96	—	—	—	*81*
—	—	80,5/12	1,40903	0,99626	*232*
—	—	69,5/9	1,4008	0,9981	*238*
Бензол, 5—10 °С	80—90	91—92/11	—	—	*53, 145*
Четыреххлористый углерод, без охлаждения, 1 *ч* кипячения в токе воздуха	88	80—81/16	—	—	*43*
Эфир, охлаждение в токе воздуха, через 30 *мин* обработка NH_3	89	79/14	—	—	*43, 52*
—	—	91—92/20	1,4064	0,9946 (d_{20})	*152, 241*
Гексан, 10 °С, непрерывное удаление нижнего слоя (*изо*-$C_3H_7O)_2PHO$ с последующей его нейтрализацией NH_3	75	189	—	—	*63*
Введение PCl_3 и аммиака в 100%-ный избыток *изо*-C_3H_7OH при —18 °С и рН 6	91	71—73/10	—	—	*64*
Ацетон, 14 *ч* кипячения	75	89—90/10	—	—	*105*
Без растворителя, 18—20 °С	69	71—73/2	1,416	1,018	*75, 76*
150—155 °С, 55 *мм рт. ст.*, отгонка C_2H_5OH	45	99—100/13	1,4139 (27°)	1,0120 (d_0^{27})	*121*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_6H_{15}O_3P$	Этилбутилфосфит $C_2H_5O(C_4H_9O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_2H_5$, C_4H_9OH	Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °C, затем обработка раствором 1 *моль* NaOH	57	102—102,5/19	1,4163	—	*138*
»	Этилизобутилфосфит $C_2H_5O($*изо*$-C_4H_9O)PHO$	*изо*-$C_4H_9OP(OC_2H_5)_2$, $H_2O(H^+)$	—	—	90/12	1,4171	1,0115	*87*
»	Этил-*трет*-бутилфосфит $C_2H_5O($*трет*$-C_4H_9O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_2H_5$, *трет*-$C_4H_9OH$	Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °C, затем обработка раствором NaOH	42	28—29/0,03 (при 20 °C неустойчив)	1,4149	—	*138*
$C_6H_{15}O_4P$	Бутил-(2-оксиэтил)-фосфит $C_4H_9O(HOCH_2CH_2O)PHO$	, C_4H_9OH	Прибавление спирта при 20—25 °C, выдержка 30 *мин* при 60 °C	12,3	140—142/3—4	1,4784	—	*50*
$C_6H_{15}O_5P$	Ди-(2-метоксиэтил)-фосфит $(CH_3OCH_2CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $CH_3OCH_2CH_2OH$	Без растворителя, охлаждение	70	150—151/13	1,4310	1,158	*71*
»	То же	$(C_2H_5O)_2PHO$, $CH_3OCH_2CH_2OH$	Отгонка спирта, 150—185 °C, RONa	60,5	128—130/4	1,4312	1,1560	*276*
$C_6H_7O_3J_4P$	Ди-(2,3-дииодаллил)-фосфит $(JCH{=}CJCH_2O)_2PHO$	P, J, $HC{\equiv}CCH_2OH$	—	—	Т. пл. 48—49 °C	—	—	*251*
$C_6H_9O_3N_2P$	Ди-(1-цианэтил)-фосфит $[CH_3CH(CN)O]_2PHO$	$[CH_3CH(CN)O]_2PCl$, H_2O	Эфир, пиридин, 0 °C	33,3	112—115/0,15 (продукт не очищен)	1,4400	1,1605	*18, 111*
»	Ди-(2-цианэтил)-фосфит $(NCCH_2CH_2O)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $NCCH_2CH_2OH$	Отгонка спирта, 150—185 °C, H_3PO_4	30	Вещество выделено хроматографированием на бумаге	1,4429	—	*276*
$C_6H_{11}O_3Cl_4P$	Ди-(1,3-дихлоризопропил)-фосфит $[(ClCH_2)_2CHO]_2PHO$	$[(ClCH_2)_2CHO]_2PCl$, H_2O	Прибавление воды, 0 °C	96,5	—	1,4976	1,4917	*228*
»	То же	То же	Эфир, 5 °C, при добавлении воды и пиридина, 15 *мин* кипячения	61,5	145—147/0,4	1,5010	1,4865	*107, 110*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_6H_{15}O_3P$	Этилбутилфосфит $C_2H_5O(C_4H_9O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_2H_5$, C_4H_9OH
»	Этилизобутилфосфит $C_2H_5O($*изо*$\text{-}C_4H_9O)PHO$	*изо*-$C_4H_9OP(OC_2H_5)_2$, $H_2O(H^+)$
»	Этил-*трет*-бутилфосфит $C_2H_5O($*трет*$\text{-}C_4H_9O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_2H_5$, *трет*-$C_4H_9OH$
$C_6H_{15}O_4P$	Бутил-(2-оксиэтил)-фосфит $C_4H_9O(HOCH_2CH_2O)PHO$	, C_4H_9OH
$C_6H_{15}O_5P$	Ди-(2-метоксиэтил)-фосфит $(CH_3OCH_2CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $CH_3OCH_2CH_2OH$
»	То же	$(C_2H_5O)_2PHO$, $CH_3OCH_2CH_2OH$
$C_6H_7O_3J_4P$	Ди-(2,3-дииодаллил)-фосфит $(JCH{=}CJCH_2O)_2PHO$	P, J, $HC{\equiv}CCH_2OH$
$C_6H_9O_3N_2P$	Ди-(1-цианэтил)-фосфит $[CH_3CH(CN)O]_2PHO$	$[CH_3CH(CN)O]_2PCl$, H_2O
»	Ди-(2-цианэтил)-фосфит $(NCCH_2CH_2O)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $NCCH_2CH_2OH$
$C_6H_{11}O_3Cl_4P$	Ди-(1,3-дихлоризопропил)-фосфит $[ClCH_2)_2CHO]_2PHO$	$[(ClCH_2)_2CHO]_2PCl$, H_2O
»	То же	То же

Условия

Прибавление
спирта к
гидрида
выдержка
40 – 50 °C,
работка
1 *моль* Na

—

Прибавлени
спирта к
гидрида
выдержка
40 – 50 °C
работка
NaOH

Прибавлени
при 20—
держка
60 °C

Без раствор
лаждение

Отгонка сп
185 °C, R

Эфир, пир

Отгонка с
185 °C, H

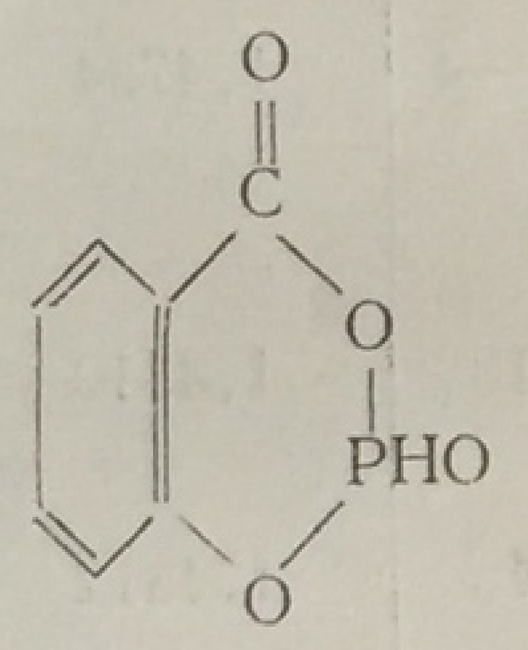
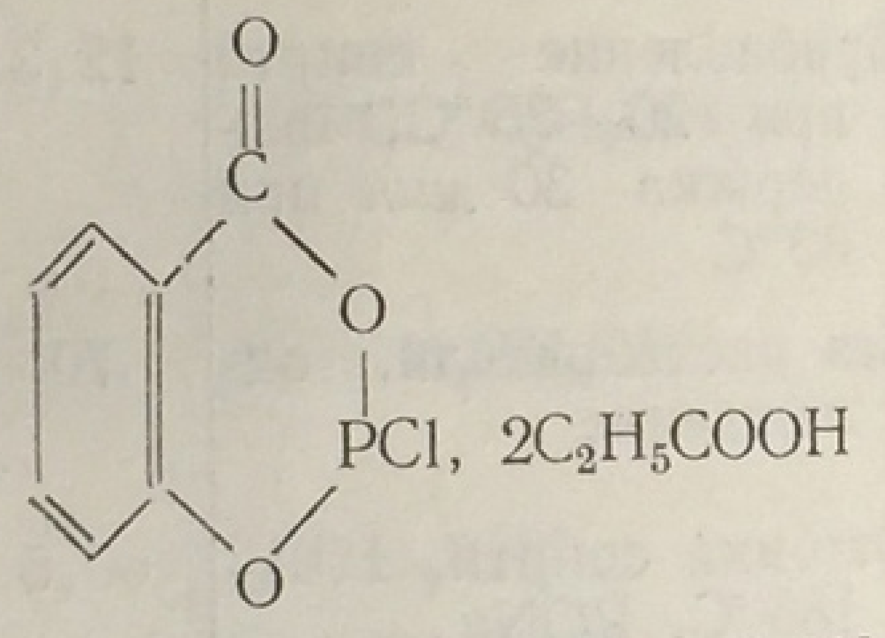
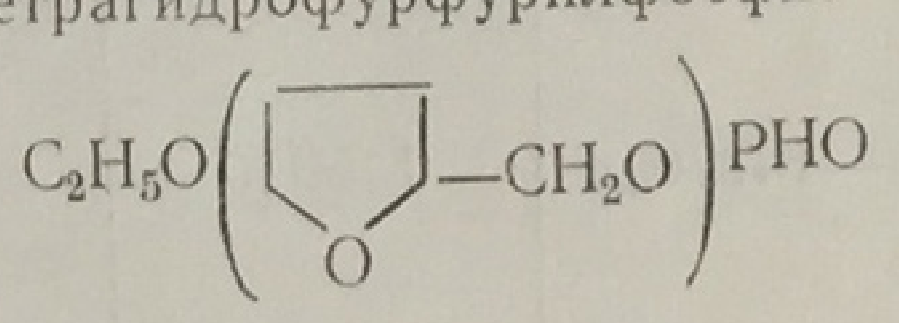
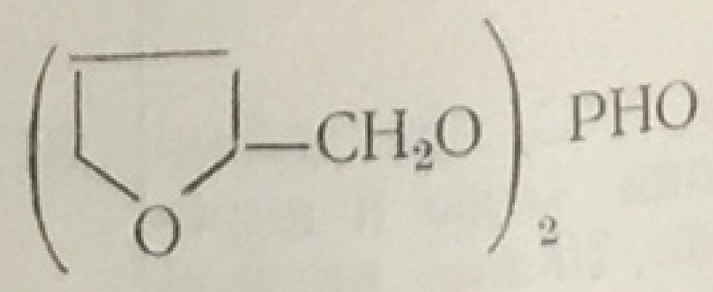
Прибавлен

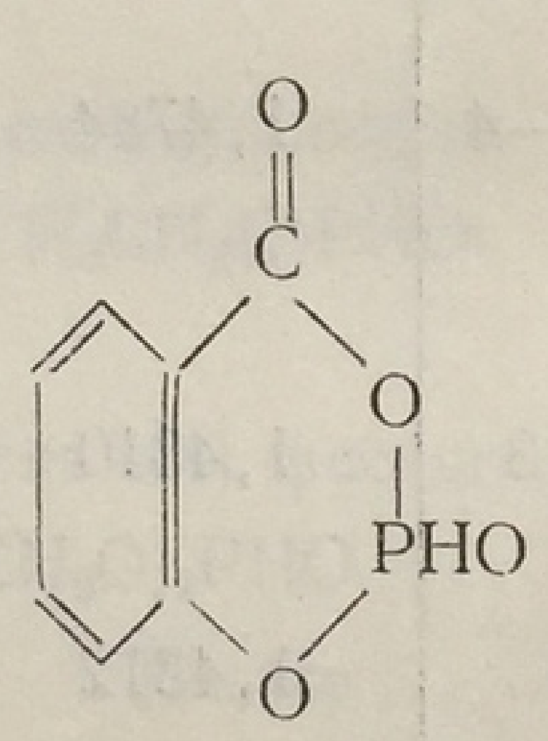
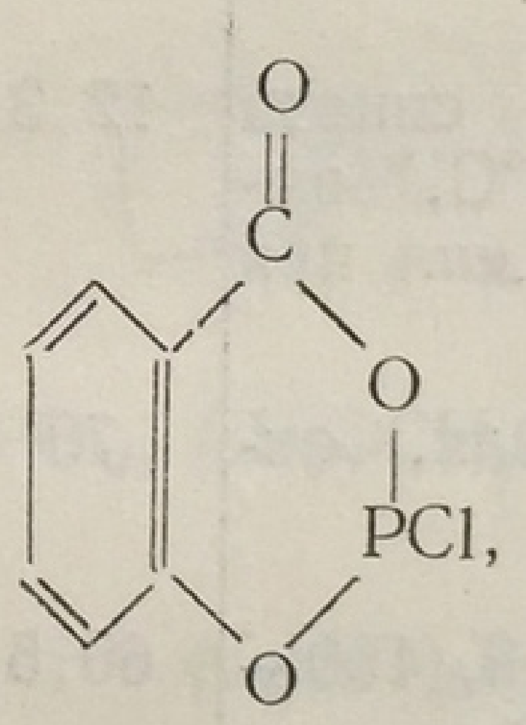
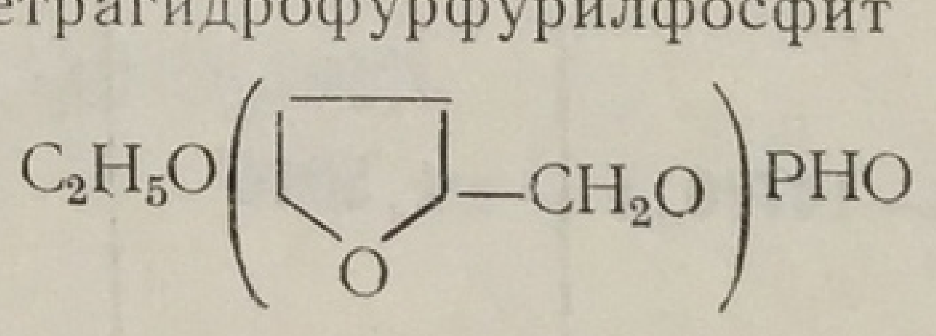
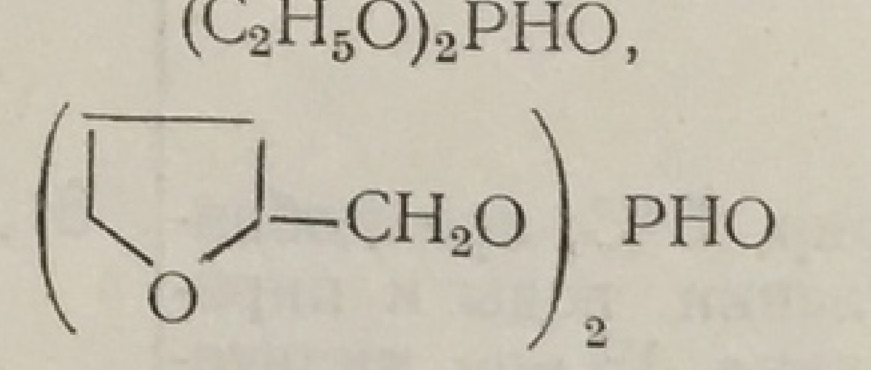
Эфир, 5 °C
лении
дина, 15
ния

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40–50 °C, затем обработка раствором 1 *моль* NaOH	57	102—102,5/19	1,4163	—	*138*
—	—	90/12	1,4171	1,0115	*87*
Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40–50 °C, затем обработка раствором NaOH	42	28—29/0,03 (при 20 °C неустойчив)	1,4149	—	*138*
Прибавление спирта при 20—25 °C, выдержка 30 *мин* при 60 °C	12,3	140—142/3—4	1,4784	—	*50*
Без растворителя, охлаждение	70	150—151/13	1,4310	1,158	*71*
Отгонка спирта, 150—185 °C, RONa	60,5	128—130/4	1,4312	1,1560	*276*
—	—	Т. пл. 48—49 °C	—	—	*251*
Эфир, пиридин, 0 °C	33,3	112—115/0,15 (продукт не очищен)	1,4400	1,1605	*18, 111*
Отгонка спирта, 150—185 °C, H_3PO_4	30	Вещество выделено хроматографированием на бумаге	1,4429	—	*276*
Прибавление воды, 0 °C	96,5	—	1,4976	1,4917	*228*
Эфир, 5 °C, при добавлении воды и пиридина, 15 *мин* кипячения	61,5	145—147/0,4	1,5010	1,4865	*107, 110*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_6H_{13}O_3Cl_2P$	Ди-(1-хлоризопропил)-фосфит $[ClCH_2(CH_3)CHO]_2PHO$	$[ClCH_2(CH_3)CHO]_3P$, H_3PO_3	80 °C, 2 *ч*	98,1	120/1	1,4609 (25 °C)	1,2640 (d_{25}^{25})	*22*
$C_6H_{15}O_3SP$	Этил-(2-этилмеркаптоэтил)-фосфит $C_2H_5O(C_2H_5SCH_2CH_2O)PHO$	$C_2H_5OPCl_2$, $C_2H_5SCH_2CH_2OH$	Бензол, 7—8 °C, эквимолекулярные количества реагентов и $(CH_3)_2NC_6H_5$, затем гидролиз	34	104—105/2	1,4688	1,1284	*40*
$C_6H_{19}O_3PSi_2$	Ди-(триметилсилил)-фосфит $[(CH_3)_3SiO]_2PHO$	H_3PO_3, $(CH_3)_3SiCl$	Кипячение в бензоле до прекращения выделения HCl	57	196/763 74—75/3	1,4145	0,9661	*142*
$C_6H_{11}O_3NClP$	2-Хлорэтил-α-цианизопропилфосфит $ClCH_2CH_2O[(CH_3)_2C(CN)O]PHO$	$ClCH_2CH_2O[(CH_3)_2C(CN)O]PCl$, H_2O	Эфир, 0 °C, прибавление воды и пиридина	—	115—117/0,5	1,4622	1,2964	*18*
C_7								
$C_7H_5O_4P$			Эфир, пиридин	85	Т. пл. 97—100 °C	—	—	*230*
$C_7H_9O_3P$	Метилфенилфосфит $CH_3O(C_6H_5O)PHO$	$C_6H_5OPCl_2$, CH_3OH, CH_3ONa,	—	—	85/13	—	—	*221*
		$C_6H_5OP(OCH_3)_2$, H_3PO_3	120 °C, 1 *ч*	—	—	1,5085	1,2184	*26*
$C_7H_{15}O_3P$	Аллилбутилфосфит $CH_2{=}CHCH_2O(C_4H_9O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_4H_9$, $CH_2{=}CHCH_2OH$	Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °C, затем обработка раствором 1 *моль* NaOH	48	48—49/0,02	1,4332	—	*138*
»	Метилциклогексилфосфит $CH_3O(C_6H_{11}O)PHO$	$(CH_3O)_2PHO$, $(C_6H_{11}O)_2PHO$	110 °C, 15 *ч*	46	80/1	—	—	*128*
$C_7H_{15}O_4P$	Этилтетрагидрофурфурилфосфит 	$(C_2H_5O)_2PHO$, 	100—120 °C, 10—15 *ч*	45	58/0,01	—	—	*128*

Полученное соединение суммарная формула	 название, структурная формула	Исходные соединения
$C_6H_{13}O_3Cl_2P$	Ди-(1-хлоризопропил)-фосфит $[ClCH_2(CH_3)CHO]_2PHO$	$[ClCH_2(CH_3)CHO]_3P$, H_3PO_3
$C_6H_{15}O_3SP$	Этил-(2-этилмеркаптоэтил)-фосфит $C_2H_5O(C_2H_5SCH_2CH_2O)PHO$	$C_2H_5OPCl_2$, $C_2H_5SCH_2CH_2OH$
$C_6H_{19}O_3PSi_2$	Ди-(триметилсилил)-фосфит $[(CH_3)_3SiO]_2PHO$	H_3PO_3, $(CH_3)_3SiCl$
$C_6H_{11}O_3NClP$	2-Хлорэтил-α-цианизопропилфосфит $ClCH_2CH_2O[(CH_3)_2C(CN)O]PHO$	$ClCH_2CH_2O[(CH_3)_2C(CN)O]PCl$, H_2O
C_7		
$C_7H_5O_4P$		 $2C_2H_5COOH$
$C_7H_9O_3P$	Метилфенилфосфит $CH_3O(C_6H_5O)PHO$	$C_6H_5OPCl_2$, CH_3OH, CH_3ONa, $C_6H_5OP(OCH_3)_2$, H_3PO_3
$C_7H_{15}O_3P$	Аллилбутилфосфит $CH_2{=}CHCH_2O(C_4H_9O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_4H_9$, $CH_2{=}CHCH_2OH$
»	Метилциклогексилфосфит $CH_3O(C_6H_{11}O)PHO$	$(CH_3O)_2PHO$, $(C_6H_{11}O)_2PHO$
$C_7H_{15}O_4P$	Этилтетрагидрофурфурилфосфит 	$(C_2H_5O)_2PHO$, 

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
80 °С, 2 *ч*	98,1	120/1	1,4609 (25 °С)	1,2640 (d_{25}^{25})	*22*
Бензол, 7—8 °С, эквимолекулярные количества реагентов и $(CH_3)_2NC_6H_5$, затем гидролиз	34	104—105/2	1,4688	1,1284	*40*
Кипячение в бензоле до прекращения выделения HCl	57	196/763 74—75/3	1,4145	0,9661	*142*
Эфир, 0 °С, прибавление воды и пиридина	—	115—117/0,5	1,4622	1,2964	*18*
Эфир, пиридин	85	Т. пл. 97—100 °С	—	—	*230*
—	—	85/13	—	—	*221*
120 °С, 1 *ч*	—	—	1,5085	1,2184	*26*
Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °С, затем обработка раствором 1 *моль* NaOH	48	48—49/0,02	1,4332	—	*138*
110 °С, 15 *ч*	46	80/1	—	—	*128*
100—120 °С, 10—15 *ч*	45	58/0,01	—	—	*128*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_7H_{17}O_3P$	Этиламилфосфит $C_2H_5O(C_5H_{11}O)PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_5H_{11}OH$	150—155 °С, 55 *мм рт. ст.*, отгонка C_2H_5OH	33	109—110/13	1,4189 (27 °С)	0,9935 (d_0^{27})	*121*
»	Этилизоамилфосфит C_2H_5O(*изо*-$C_5H_{11}O)PHO$	$(C_2H_5O)_2POC_5H_{11}$-*изо*, $H_2O(H^+)$	—	—	93—94/8	1,4210	0,9964	*87*
»	То же	*изо*-$C_5H_{11}OPCl_2$, C_2H_5OH	Прибавление *изо*-$C_5H_{11}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °С в токе сухого воздуха	70,0	71—73/1,0	1,4201	1,001	*284*
»	Пропилбутилфосфит $C_3H_7O(C_4H_9O)PHO$	$C_4H_9OP(OC_3H_7)_2$, $H_2O(H^+)$	—	—	81—83/3	1,4210	0,9988	*87*
»	То же	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_3H_7$, C_4H_9OH	Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °С, обработка раствором 1 *моль* NaOH	48,5	39,5—40/0,005	1,4199	—	*138*
»	Изопропилбутилфосфит *изо*-$C_3H_7O(C_4H_9O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_3H_7$-*изо*, C_4H_9OH	То же	61	35—35,5/0,02	1,4164	—	*138*
$C_7H_{17}O_4P$	Пропил-2-этоксиэтилфосфит $C_3H_7O(C_2H_5OCH_2CH_2O)PHO$	$C_2H_5OCH_2CH_2OPCl_2$, C_3H_7OH	Без растворителя, охлаждение	—	100—114/13	1,4210	1,0209	*252*
»	Бутил-2-метоксиэтилфосфит $C_4H_9O(CH_3OCH_2CH_2O)PHO$	$CH_3OCH_2CH_2OPCl_2$, C_4H_9OH	То же	—	134—138/18	1,4242	1,0290	*252*
»	Изобутил-2-метоксиэтилфосфит *изо*-$C_4H_9O(CH_3OCH_2CH_2O)PHO$	$CH_3OCH_2CH_2OPCl_2$, *изо*-C_4H_9OH	»	—	113—118/11	1,4197	0,9856	*252*
C_8								
$C_8H_{11}O_3P$	Этилфенилфосфит $C_2H_5O(C_6H_5O)PHO$	$C_6H_5OPCl_2$, C_2H_5OH, C_2H_5ONa	—	90	95/13	—	—	*221*
»	То же	$(C_6H_5OPCl_2$, C_2H_5OH	Прибавление $C_6H_5OPCl_2$ к спирту при 15—18 °С в токе сухого воздуха	65,5	88—90/0,3	1,4924	1,152	*284*
»	»	$(C_6H_5O)_3P$, $C_2H_5OP(O)(H)OH$	100—110 °С, 1,5 *ч*	—	—	1,4995	1,1668	*26*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_7H_{17}O_3P$	Этиламилфосфит $C_2H_5O(C_5H_{11}O)PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_5H_{11}OH$
»	Этилизоамилфосфит $C_2H_5O($*изо*-$C_5H_{11}O)PHO$	$(C_2H_5O)_2POC_5H_{11}$-*изо*, $H_2O(H^+)$
»	То же	*изо*-$C_5H_{11}OPCl_2$, C_2H_5OH
»	Пропилбутилфосфит $C_3H_7O(C_4H_9O)PHO$	$C_4H_9OP(OC_3H_7)_2$, $H_2O(H^+)$
»	То же	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_3H_7$, C_4H_9OH
»	Изопропилбутилфосфит *изо*-$C_3H_7O(C_4H_9O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_3H_7$-*изо*, C_4H_9OH
$C_7H_{17}O_4P$	Пропил-2-этоксиэтилфосфит $C_3H_7O(C_2H_5OCH_2CH_2O)PHO$	$C_2H_5OCH_2CH_2OPCl_2$, C_3H_7OH
»	Бутил-2-метоксиэтилфосфит $C_4H_9O(CH_3OCH_2CH_2O)PHO$	$CH_3OCH_2CH_2OPCl_2$, C_4H_9OH
»	Изобутил-2-метоксиэтилфосфит *изо*-$C_4H_9O(CH_3OCH_2CH_2O)PHO$	$CH_3OCH_2CH_2OPCl_2$, *изо*-C_4H_9OH
C_8		
$C_8H_{11}O_3P$	Этилфенилфосфит $C_2H_5O(C_6H_5O)PHO$	$C_6H_5OPCl_2$, C_2H_5OH, C_2H_5ONa
»	То же	$(C_6H_5OPCl_2$, C_2H_5OH
»	»	$(C_6H_5O)_3P$, $C_2H_5OP(O)(H)OH$

ходные соединения

$H_5O)_2PHO$, $C_5H_{11}OH$

$H_5O)_2POC_5H_{11}$-*изо*,
$H_2O(H^+)$

$C_5H_{11}OPCl_2$, C_2H_5OH

$P(OC_3H_7)_2$, $H_2O(H^+)$

$_2P(O)OP(O)(H)OC_3H_7$,
C_4H_9OH

$)OP(O)(H)OC_3H_7$-*изо*,
C_4H_9OH

$H_2CH_2OPCl_2$, C_3H_7OH

$_2CH_2OPCl_2$, C_4H_9OH

$OCH_2CH_2OPCl_2$,
изо-C_4H_9OH

$OPCl_2$, C_2H_5OH,
C_2H_5ONa

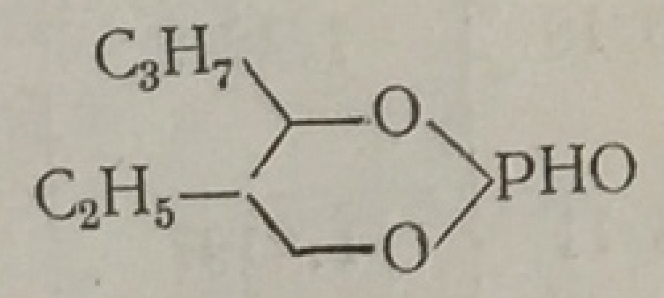
$_5OPCl_2$, C_2H_5OH

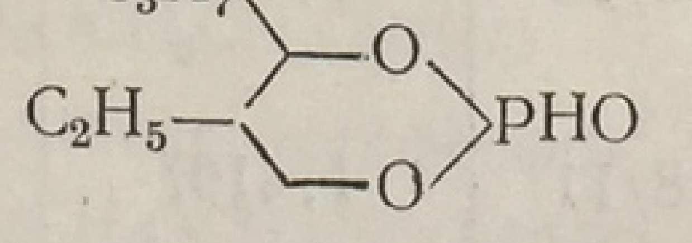
$C_2H_5OP(O)(H)OH$

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
150—155 °С, 55 *мм рт. ст.*, отгонка C_2H_5OH	33	109—110/13	1,4189 (27 °С)	0,9935 (d_0^{27})	*121*
—	—	93—94/8	1,4210	0,9964	*87*
Прибавление *изо*-$C_5H_{11}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °С в токе сухого воздуха	70,0	71—73/1,0	1,4201	1,001	*284*
—	—	81—83/3	1,4210	0,9988	*87*
Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °С, обработка раствором 1 *моль* NaOH	48,5	39,5—40/0,005	1,4199	—	*138*
То же	61	35—35,5/0,02	1,4164	—	*138*
Без растворителя, охлаждение	—	100—114/13	1,4210	1,0209	*252*
То же	—	134—138/18	1,4242	1,0290	*252*
»	—	113—118/11	1,4197	0,9856	*252*
—	90	95/13	—	—	*221*
Прибавление $C_6H_5OPCl_2$ к спирту при 15—18 °С в токе сухого воздуха	65,5	88—90/0,3	1,4924	1,152	*284*
100—110 °С, 1,5 *ч*	—	—	1,4995	1,1668	*26*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_8H_{15}O_7P$	Дикарбоэтоксиметилфосфит $(C_2H_5OOCCH_2O)_2PHO$	PCl_3, $C_2H_5OOCCH_2OH$	Эфир, 45 *мин* кипячение	66	150—152/0,15	1,4422	1,2485 (d_0^{20})	*225*
»	То же	То же	Без растворителя, —10 °С	—	112/0,03	1,4430	1,255	*7*
»	»	$(C_2H_5OOCCH_2O)_3P$, HCl (газ)	Ток HCl, —10 °С, 3,5 *ч*,	—	—	—	—	*7*
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, $C_2H_5OOCCH_2OH$	100 °С, 8 *ч*	94	110—112/0,01	1,4462	1,2587	*277*
$C_8H_{15}O_7P$	Ди-(α-карбоксиизопропил)-фосфит $[HOOC(CH_3)_2CO]_2PHO$	PCl_3, $(CH_3)_2C(OH)COOH$	Без растворителя, 50 °С, 1 *ч* при 85—90 °С	82,6	Т. пл. 129 °С	—	—	*253*
$C_8H_{17}O_3P$	Этилциклогексилфосфит $C_2H_5O(C_6H_{11}O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_2H_5$, $C_6H_{11}OH$	Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °С, обработка раствором 1 *моль* NaOH	49	52—53/0,005	1,4472	—	*138*
»	То же	$(C_2H_5O)_2PHO$, $(C_6H_{11}O)_2PHO$	100—120 °С, 10—15 *ч*	31	81/1	—	—	*128*
»	»	$C_6H_{11}OPCl_2$, C_2H_5OH	Прибавление $C_6H_{11}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °С в токе сухого воздуха	69,0	106—108/0,8	1,4510	1,060	*284*
»	5-Этил-4-пропил-1,3,2-диоксафосфоринаноксид-2 	$(C_2H_5O)_2PHO$, $HOCH_2CH(C_2H_5)CH(C_3H_7)OH$	130 °С, 120—160 *мм рт. ст.* в атмосфере азота, 3 *ч*	78	117—118/2,5	1,4600	—	*101*
$C_8H_{19}O_3P$	Дибутилфосфит $(C_4H_9O)_2PHO$	PCl_3, C_4H_9OH,	Без растворителя, —15 °С	84	—	—	—	*5*
»	То же	PCl_3, C_4H_9OH, H_2O	Без растворителя, 0—20 °С	93	—	—	—	*79*
»	»	PCl_3, C_4H_9OH	—	—	122,0/9	1,42542	0,98499	*232*
»	»	То же	—	—	115/10	1,4240	0,9888	*238*
»	»	»	Бензол, 5—10 °С	80—90	124—125/12	—	—	*53, 145*
»	»	»	Эфир, ниже 5 °С	—	93,5/3,5	1,4243	—	*52*
»	»	»	Эфир, охлаждение, 2 *моль* пиридина	97	124—125/12	—	0,99503	*65*
»	»	»	—	73	71/0,2	1,4242 (25°)	0,9829 (d_{25})	*41, 152, 241, 286*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_8H_{15}O_7P$	Дикарбоэтоксиметилфосфит $(C_2H_5OOCCH_2O)_2PHO$	PCl_3, $C_2H_5OOCCH_2OH$
»	То же	То же
»	»	$(C_2H_5OOCCH_2O)_3P$, HCl (газ)
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, $C_2H_5OOCCH_2OH$
$C_8H_{15}O_7P$	Ди-(α-карбоксиизопропил)-фосфит $[HOOC(CH_3)_2CO]_2PHO$	PCl_3, $(CH_3)_2C(OH)COOH$
$C_8H_{17}O_3P$	Этилциклогексилфосфит $C_2H_5O(C_6H_{11}O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_2H_5$, $C_6H_{11}OH$
»	То же	$(C_2H_5O)_2PHO$, $(C_6H_{11}O)_2PHO$
»	»	$C_6H_{11}OPCl_2$, C_2H_5OH
»	5-Этил-4-пропил-1,3,2-диоксафосфоринаноксид-2  	$(C_2H_5O)_2PHO$, $HOCH_2CH(C_2H_5)CH(C_3H_7)OH$
$C_8H_{19}O_3P$	Дибутилфосфит $(C_4H_9O)_2PHO$	PCl_3, C_4H_9OH,
»	То же	PCl_3, C_4H_9OH, H_2O
»	»	PCl_3, C_4H_9OH
»	»	То же
»	»	»
»	»	»
»	»	»
»	»	»

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Эфир, 45 *мин* кипячение	66	150—152/0,15	1,4422	1,2485 (d_0^{20})	*225*
Без растворителя, —10 °C	—	112/0,03	1,4430	1,255	*7*
Ток HCl, —10 °C, 3,5 *ч*,	—	—	—	—	*7*
100 °C, 8 *ч*	94	110—112/0,01	1,4462	1,2587	*277*
Без растворителя, 50 °C, 1 *ч* при 85—90 °C	82,6	Т. пл. 129 °C	—	—	*253*
Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °C, обработка раствором 1 *моль* NaOH	49	52—53/0,005	1,4472	—	*138*
100—120 °C, 10—15 *ч*	31	81/1	—	—	*128*
Прибавление $C_6H_{11}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	69,0	106—108/0,8	1,4510	1,060	*284*
130 °C, 120—160 *мм рт. ст.* в атмосфере азота, 3 *ч*	78	117—118/2,5	1,4600	—	*101*
Без растворителя, —15 °C	84	—	—	—	*5*
Без растворителя, 0—20 °C	93	—	—	—	*79*
—	—	122,0/9	1,42542	0,98499	*232*
—	—	115/10	1,4240	0,9888	*238*
Бензол, 5—10 °C	80—90	124—125/12	—	—	*53, 145*
Эфир, ниже 5 °C	—	93,5/3,5	1,4243	—	*52*
Эфир, охлаждение, 2 *моль* пиридина	97	124—125/12	—	0,99503	*65*
—	73	71/0,2	1,4242 (25°)	0,9829 (d_{25})	*41, 152, 241, 286*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_8H_{19}O_3P$	Дибутилфосфит $(C_4H_9O)_2PHO$	PCl_3, C_4H_9OH	Гексан, 10 °C, непрерывное удаление нижнего слоя дибутилфосфита с последующей его нейтрализацией NH_3	—	260	—	—	*63*
»	То же	То же	Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 с C_4H_9OH (безводным или водным) при 30—100 °C	95,4	—	—	—	*81*
»	»	$C_4H_9OPCl_2$ или $(C_4H_9O)_2PCl$, C_4H_9OH	Без растворителя, —10 °C	90—92	120—125/10	—	—	*7*
»	»	$(C_4H_9O)_3P$, HCl (газ)	Без растворителя, от —10 до —15 °C	—	—	—	—	*5*
»	»	$(C_4H_9O)_2PCl$, H_2O	Эфир, пиридин, 5 °C, 15 *мин* кипячения	70	119—121/14	1,4251	0,9908	*107*
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, C_4H_9OH	155—185 °C, 3 *ч* в присутствии C_4H_9ONa	84,5	115/10	—	—	*124*
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, C_4H_9OH	~100 °C, 3 *ч*	91	125—126/12	1,4248	0,9972	*277*
»	»	H_3PO_3, C_4H_9OH	Кипячение в *м*-ксилоле до прекращения отгонки воды в присутствии H_2SO_4 или CH_3COOK	85	115—116/8	1,4236	0,9950	*271*
»	»	То же	Толуол, 34 *ч* кипячения с азеотропной отгонкой воды	65	—	—	—	*114*, *115*
»	»	P, O_2	Окисление белого фосфора током O_2 в C_4H_9OH при 50—60 °C	—	76—78/1,2	1,4211 (29 °C)	—	*140*
»	Диизобутилфосфит (*изо*-$C_4H_9O)_2PHO$	PCl_3, *изо*-C_4H_9OH	Без растворителя, охлаждение	94,7	112,5/11	—	—	*254*, *255*
»	То же	PCl_3, *изо*-C_4H_9OH, H_2O	Без растворителя, 20 °C	93	—	—	—	*79*
»	»	PCl_3, *изо*-C_4H_9OH	—	—	105/9	1,4200	0,9766	*238*
»	»	То же	Бензол, 5—10 °C	80—90	106—107/12	—	—	*53*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_8H_{19}O_3P$	Дибутилфосфит $(C_4H_9O)_2PHO$	PCl_3, C_4H_9OH
»	То же	То же
»	»	$C_4H_9OPCl_2$ или $(C_4H_9O)_2PCl$, C_4H_9OH
»	»	$(C_4H_9O)_3P$, HCl (газ)
»	»	$(C_4H_9O)_2PCl$, H_2O
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, C_4H_9OH
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, C_4H_9OH
»	»	H_3PO_3, C_4H_9OH
»	»	То же
»	»	P, O_2
»	Диизобутилфосфит (*изо*-$C_4H_9O)_2PHO$	PCl_3, *изо*-C_4H_9OH
»	То же	PCl_3, *изо*-C_4H_9OH, H_2O
»	»	PCl_3, *изо*-C_4H_9OH
»	»	То же

Условия реакци
Гексан, 10 °C, неп рывное удаление нижнего слоя ди тилфосфита с пос дующей его нейт лизацией NH_3
Непрерывный проц взаимодействия P с C_4H_9OH (безводн или водным) при 3 100 °C
Без растворителя, —10 °C
Без растворителя, —10 до —15 °C
Эфир, пиридин, 5 15 *мин* кипячения
155—185 °C, 3 *ч* в п сутствии C_4H_9ON
~100 °C, 3 *ч*
Кипячение в *м*-ксил до прекращения тонки воды в п сутствии H_2SO_4 CH_3COOK
Толуол, 34 *ч* кипя ния с азеотроп отгонкой воды
Окисление белого ф фора током O_2 C_4H_9OH при 5 60 °C
Без растворителя, лаждение
Без растворителя, 2
—
Бензол, 5—10 °C

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Гексан, 10 °C, непрерывное удаление нижнего слоя дибутилфосфита с последующей его нейтрализацией NH_3	—	260	—	—	*63*
Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 с C_4H_9OH (безводным или водным) при 30—100 °C	95,4	—	—	—	*81*
Без растворителя, —10 °C	90—92	120—125/10	—	—	*7*
Без растворителя, от —10 до —15 °C	—	—	—	—	*5*
Эфир, пиридин, 5 °C, 15 *мин* кипячения	70	119—121/14	1,4251	0,9908	*107*
155—185 °C, 3 *ч* в присутствии C_4H_9ONa	84,5	115/10	—	—	*124*
~100 °C, 3 *ч*	91	125—126/12	1,4248	0,9972	*277*
Кипячение в *м*-ксилоле до прекращения отгонки воды в присутствии H_2SO_4 или CH_3COOK	85	115—116/8	1,4236	0,9950	*271*
Толуол, 34 *ч* кипячения с азеотропной отгонкой воды	65	—	—	—	*114, 115*
Окисление белого фосфора током O_2 в C_4H_9OH при 50—60 °C	—	76—78/1,2	1,4211 (29 °C)	—	*140*
Без растворителя, охлаждение	94,7	112,5/11	—	—	*254, 255*
Без растворителя, 20 °C	93	—	—	—	*79*
—	—	105/9	1,4200	0,9766	*238*
Бензол, 5—10 °C	80—90	106—107/12	—	—	*53*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_8H_{19}O_3P$	Диизобутилфосфит (*изо*-$C_4H_9O)_2PHO$	PCl_3, *изо*-C_4H_9OH	Четыреххлористый углерод, без охлаждения, нагревание до 85 °С за 2 *ч*	90	105,6—106,5/12	—	—	*44*
»	То же	То же	—	—	111—112/12	1,4189	0,9742	*152*
»	»	»	—	74,4	88/2	1,4113 (25 °С)	—	*286*
»	»	»	Эфир, ниже 5 °С	82	78,5/4	1,4201	—	*52*
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, *изо*-C_4H_9OH	155—175 °С, 5 *ч*, в присутствии *изо*-C_4H_9ONa	87	111—113/13	—	—	*124*
»	»	(*изо*-$C_4H_9O)_3P$, CH_3COOH	115—120 °С, 11 *ч*	—	136—138/55	1,4265	—	*32*
»	»	(*изо*-$C_4H_9O)_3P$, $H_2O(HCl)$	Нагревание до 100 °С	—	112—113/14	—	0,9862 (d_0^0)	*86*
»	Ди-(*втор*-бутил)-фосфит (*втор*-$C_4H_9O)_2PHO$	PCl_3, *втор*-C_4H_9OH	Без растворителя, охлаждение, ток CO_2	60—70	101/12	—	—	*240*
»	То же	То же	Эфир, ток воздуха, обработка NH_3	70	111/15	—	—	*249*
»	»	»	Эфир, ниже 5 °С	—	69,5/3	1,4193	—	*52*
»	Ди-(*трет*-бутил)-фосфит (*трет*-$C_4H_9O)_2PHO$	PCl_3, *трет*-C_4H_9OH	Лигроин, 0—5 °С, присутствие $(CH_3)_2NC_6H_5$	54*	65—66/4	1,4229 (25 °С)	—	*27*
»	То же	То же	Петролейный эфир, присутствие $(C_2H_5)_3N$	51	70—72/10	1,4168 (25 °С)	0,975 (d^{25})	*28*
»	»	»	Эфир, —10 °С, присутствие пиридина	53,6	48—50/0,4	—	—	*7*
»	»	»	То же	77	66—68/0,5 72—74/1	—	—	*29*
»	Этилгексилфосфит $C_2H_5O(C_6H_{13}O)PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_6H_{13}OH$	Нагревание с отгонкой C_2H_5OH в присутствии H_3PO_4	—	104—105/3,5	1,4268	0,9883 (d_0^{20})	*123*
»	То же	$(C_2H_5O)_2PHO$, $(C_6H_{13}O)_2PHO$	110 °С, 10—15 *ч*	—	78/1	—	—	*128*
»	»	$C_6H_{13}OPCl_2$, C_2H_5OH	Прибавление $C_6H_{13}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °С в токе сухого воздуха	66,7	105—107/1,5	1,4226	0,987	*284*
»	Пропилизоамилфосфит C_3H_7O(*изо*-$C_5H_{11}O)PHO$	*изо*-$C_5H_{11}OPCl_2$, C_3H_7OH	Прибавление *изо*-$C_5H_{11}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °С в токе сухого воздуха	69,8	86—88/1,0	1,4271	1,003	*284*

---

* Ди-*трет*-бутил)-фосфит ошибочно принят за три-(*трет*-бутил)-фосфит, выход рассчитан на полный эфир фосфорастой кислоты.

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_8H_{19}O_3P$	Диизобутилфосфит (*изо*-$C_4H_9O)_2PHO$	PCl_3, *изо*-C_4H_9OH
»	То же	То же
»	»	»
»	»	»
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, *изо*-C_4H_9OH
»	»	(*изо*-$C_4H_9O)_3P$, CH_3COOH
»	»	(*изо*-$C_4H_9O)_3P$, $H_2O(HCl)$
»	Ди-(*втор*-бутил)-фосфит (*втор*-$C_4H_9O)_2PHO$	PCl_3, *втор*-C_4H_9OH
»	То же	То же
»	»	»
»	Ди-(*трет*-бутил)-фосфит (*трет*-$C_4H_9O)_2PHO$	PCl_3, *трет*-C_4H_9OH
»	То же	То же
»	»	»
»	»	»
»	Этилгексилфосфит $C_2H_5O(C_6H_{13}O)PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_6H_{13}OH$
»	То же	$(C_2H_5O)_2PHO$, $(C_6H_{13}O)_2PHO$
»	»	$C_6H_{13}OPCl_2$, C_2H_5OH
»	Пропилизоамилфосфит C_3H_7O(*изо*-$C_5H_{11}O)PHO$	*изо*-$C_5H_{11}OPCl_2$, C_3H_7OH

---

* Ди- *трет*-бутил)-фосфит ошибочно принят за три-(*трет*-бутил)-фосфит, выход рассчитан

Условия ре

Четыреххлорис
лерод, без с
ния, нагрев
85 °C за 2 *ч*

—

—

Эфир, ниже 5

155—175 °C,
присутствии
изо-C_4H_9ONa

115—120 °C, 1

Нагревание до

Без растворите
лаждение, т

Эфир, ток возд
работка NH

Эфир, ниже 5

Лигроин, 0—5
сутствие (CH

Петролейный
присутствие

Эфир, —10 °C,
ствие пириди

То же

Нагревание с
C_2H_5OH в п
вии H_3PO_4

110 °C, 10—15

Прибавление
$C_6H_{13}OPCl_2$
при 15—18
сухого возду

Прибавление
изо-$C_5H_{11}OP$
спирту при 1
в токе сухого

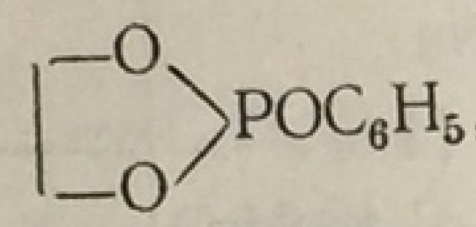
наполный эфир ф

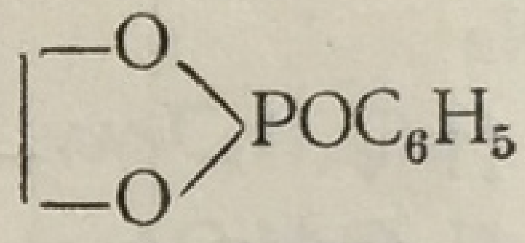
Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Четыреххлористый углерод, без охлаждения, нагревание до 85 °С за 2 *ч*	90	105,6—106,5/12	—	—	*44*
—	—	111—112/12	1,4189	0,9742	*152*
—	74,4	88/2	1,4113 (25 °С)	—	*286*
Эфир, ниже 5 °С	82	78,5/4	1,4201	—	*52*
155—175 °С, 5 *ч*, в присутствии *изо*-C_4H_9ONa	87	111—113/13	—	—	*124*
115—120 °С, 11 *ч*	—	136—138/55	1,4265	—	*32*
Нагревание до 100 °С	—	112—113/14	—	0,9862 (d_0^0)	*86*
Без растворителя, охлаждение, ток CO_2	60—70	101/12	—	—	*240*
Эфир, ток воздуха, обработка NH_3	70	111/15	—	—	*249*
Эфир, ниже 5 °С	—	69,5/3	1,4193	—	*52*
Лигроин, 0—5 °С, присутствие $(CH_3)_2NC_6H_5$	54*	65—66/4	1,4229 (25 °С)	—	*27*
Петролейный эфир, присутствие $(C_2H_5)_3N$	51	70—72/10	1,4168 (25 °С)	0,975 (d^{25})	*28*
Эфир, —10 °С, присутствие пиридина	53,6	48—50/0,4	—	—	*7*
То же	77	66—68/0,5 72—74/1	—	—	*29*
Нагревание с отгонкой C_2H_5OH в присутствии H_3PO_4	—	104—105/3,5	1,4268	0,9883 (d_0^{20})	*123*
110 °С, 10—15 *ч*	—	78/1	—	—	*128*
Прибавление $C_6H_{13}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °С в токе сухого воздуха	66,7	105—107/1,5	1,4226	0,987	*284*
Прибавление *изо*-$C_5H_{11}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °С в токе сухого воздуха	69,8	86—88/1,0	1,4271	1,003	*284*

наполный эфир фосфорастой кислоты.

Продолжение

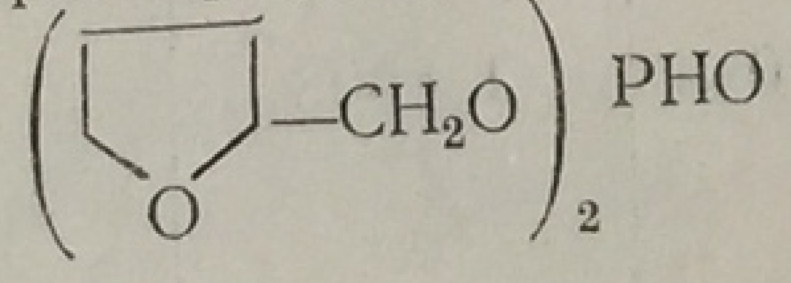
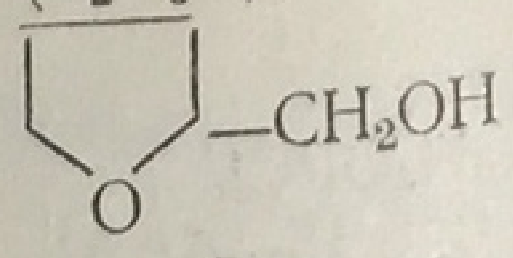
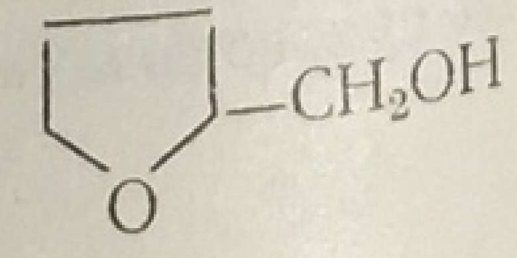
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_8H_{19}O_4P$	Бутил-2-этоксиэтилфосфит $C_4H_9O(C_2H_5OCH_2CH_2O)PHO$	$C_2H_5OCH_2CH_2OPCl_2$, C_4H_9OH	Без растворителя, охлаждение	—	132—135/13	1,4275	1,000	*252*
$C_8H_{19}O_5P$	Ди-(2-этоксиэтил)-фосфит $(C_2H_5OCH_2CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $C_2H_5OCH_2CH_2OH$	То же	65	156—157/13	1,4302	1,088	*71*
$C_8H_{10}O_3ClP$	Этил-*о*-хлорфенилфосфит $C_2H_5O($*о*-$ClC_6H_4O)PHO$	*о*-$ClC_6H_4OPCl_2$, C_2H_5OH, C_2H_5ONa	—	70	85—87/13	—	—	*221*
»	Этил-*п*-хлорфенилфосфит $C_2H_5O($*п*-$ClC_6H_4O)PHO$	*п*-$ClC_6H_4OPCl_2$, C_2H_5OH, C_2H_5ONa	—	75	112—113/13	—	—	*221*
»	2-Хлорэтилфенилфосфит $ClCH_2CH_2O(C_6H_5O)PHO$	, HCl (газ)	100 °C	95	120/1,5	—	—	*31*
$C_8H_{13}O_3N_2P$	Ди-(α-цианизопропил)-фосфит $[(CH_3)_2C(CN)O]_2PHO$	$[(CH_3)_2C(CN)O]_2PCl$, H_2O	Эфир, 0 °C, пиридин	62,1	118—120/0,15	1,4420	1,1128	*18, 111*
»	То же	$[(CH_3)_2C(CN)O]_3P$	Термическое разложение (160—165 °C, 7,5 *ч*)	78,5	165—168/11	1,4415	1,1115	*18, 111*
$C_8H_{13}O_3Cl_6P$	Ди-(α-трихлорметилизопропил)-фосфит $[CCl_3(CH_3)_2CO]_2PHO$	$[CCl_3(CH_3)_2CO]_2PCl$, H_2O	Без растворителя, охлаждение	100	Т. пл. 45—46 °C	—	—	*108*
$C_8H_{19}O_3S_2P$	Ди-(2-этилмеркаптоэтил)-фосфит $(C_2H_5SCH_2CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $C_2H_5SCH_2CH_2OH$	Прибавление 2 *моль* $(CH_3)_2NC_6H_5$ и 2 *моль* спирта в бензоле к 1 *моль* PCl_3 в бензоле при 8—10 °C, затем гидролиз водой	52	112,5—113/$4\cdot10^{-4}$	1,5057	1,1573	*40*
C_9								
$C_9H_{13}O_3P$	Этилбензилфосфит $C_2H_5O(C_6H_5CH_2O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_2H_5$ $C_6H_5CH_2OH$	Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °C, обработка раствором 1 *моль* NaOH	51	85—86/0,03	1,4920	—	*138*
»	Этил-*п*-толилфосфит $C_2H_5O($*п*-$CH_3C_6H_4O)PHO$	*п*-$CH_3C_6H_4OPCl_2$, C_2H_5OH	Прибавление *п*-$CH_3C_6H_4OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	55,0	108—110/0,3	1,5003	1,129	*284*

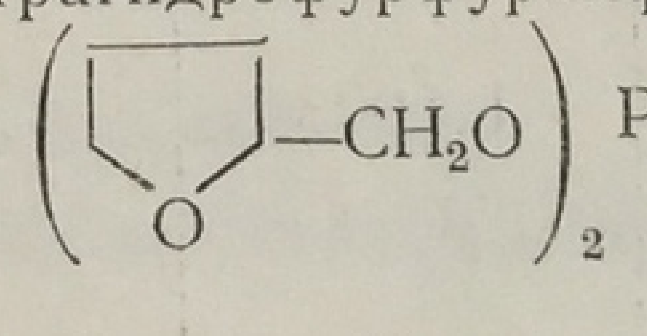
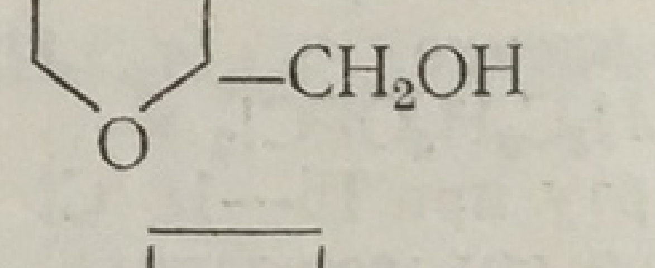
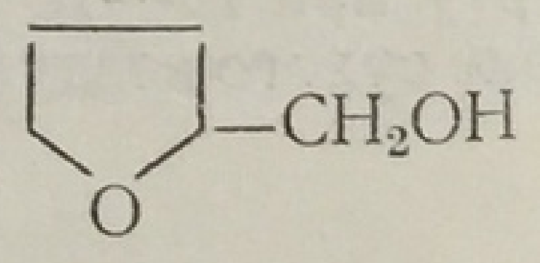
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_8H_{19}O_4P$	Бутил-2-этоксиэтилфосфит $C_4H_9O(C_2H_5OCH_2CH_2O)PHO$	$C_2H_5OCH_2CH_2OPCl_2$, C_4H_9OH
$C_8H_{19}O_5P$	Ди-(2-этоксиэтил)-фосфит $(C_2H_5OCH_2CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $C_2H_5OCH_2CH_2OH$
$C_8H_{10}O_3ClP$	Этил-*о*-хлорфенилфосфит $C_2H_5O(o\text{-}ClC_6H_4O)PHO$	*о*-$ClC_6H_4OPCl_2$, C_2H_5OH, C_2H_5ONa
»	Этил-*п*-хлорфенилфосфит $C_2H_5O(n\text{-}ClC_6H_4O)PHO$	*п*-$ClC_6H_4OPCl_2$, C_2H_5OH, C_2H_5ONa
»	2-Хлорэтилфенилфосфит $ClCH_2CH_2O(C_6H_5O)PHO$	 , HCl (газ)
$C_8H_{13}O_3N_2P$	Ди-(α-цианизопропил)-фосфит $[(CH_3)_2C(CN)O]_2PHO$	$[(CH_3)_2C(CN)O]_2PCl$, H_2O
»	То же	$[(CH_3)_2C(CN)O]_3P$
$C_8H_{13}O_3Cl_6P$	Ди-(α-трихлорметилизопропил)-фосфит $[CCl_3(CH_3)_2CO]_2PHO$	$[CCl_3(CH_3)_2CO]_2PCl$, H_2O
$C_8H_{19}O_3S_2P$	Ди-(2-этилмеркаптоэтил)-фосфит $(C_2H_5SCH_2CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $C_2H_5SCH_2CH_2OH$
C_9		
$C_9H_{13}O_3P$	Этилбензилфосфит $C_2H_5O(C_6H_5CH_2O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_2H_5$ $C_6H_5CH_2OH$
»	Этил-*п*-толилфосфит $C_2H_5O(n\text{-}CH_3C_6H_4O)PHO$	*п*-$CH_3C_6H_4OPCl_2$, C_2H_5OH

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Без растворителя, охлаждение	—	132—135/13	1,4275	1,000	*252*
То же	65	156—157/13	1,4302	1,088	*71*
—	70	85—87/13	—	—	*221*
—	75	112—113/13	—	—	*221*
100 °C	95	120/1,5	—	—	*31*
Эфир, 0 °C, пиридин	62,1	118—120/0,15	1,4420	1,1128	*18, 111*
Термическое разложение (160—165 °C, 7,5 *ч*)	78,5	165—168/11	1,4415	1,1115	*18, 111*
Без растворителя, охлаждение	100	Т. пл. 45—46 °C	—	—	*108*
Прибавление 2 *моль* $(CH_3)_2NC_6H_5$ и 2 *моль* спирта в бензоле к 1 *моль* PCl_3 в бензоле при 8—10 °C, затем гидролиз водой	52	112,5—113/$4 \cdot 10^{-4}$	1,5057	1,1573	*40*
Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °C, обработка раствором 1 *моль* NaOH	51	85—86/0,03	1,4920	—	*138*
Прибавление *n*-$CH_3C_6H_4OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	55,0	108—110/0,3	1,5003	1,129	*284*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_9H_{13}O_3P$	Пропилфенилфосфит $C_3H_7O(C_6H_5O)PHO$	$(C_3H_7O)_3P$, $(C_6H_5O)_3P$, H_3PO_3	130 °C, 1 *ч*	—	—	1,495	1,135	*26*
»	Изопропилфенилфосфит *изо*-$C_3H_7O(C_6H_5O)PHO$	$C_6H_5OPCl_2$, *изо*-C_3H_7OH, *изо*-C_3H_7ONa	—	—	97/13	—	—	*221*
»	То же	$C_6H_5OPCl_2$, *изо*-C_3H_7OH	Прибавление $C_6H_5OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	57,0	95/0,4	1,4376	1,013	*284*
»	»	$C_6H_5OP(OC_3H_7$-*изо*$)_2$, H_3PO_3	100—130 °C, 1 *ч*	—	94—95/1	1,4940	1,125	*26*
$C_9H_{19}O_3P$	Изопропилциклогексилфосфит *изо*-$C_3H_7O(C_6H_{11}O)PHO$	$C_6H_{11}OPCl_2$, *изо*-C_3H_7OH	Прибавление $C_6H_{11}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	68,2	101—103/0,4	1,4450	1,040	*284*
$C_9H_{21}O_3P$	Этилгептилфосфит $C_2H_5O(C_7H_{15}O)PHO$	$C_7H_{15}OPCl_2$, C_2H_5OH	Прибавление $C_7H_{15}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	64,5	107—109/1,0	1,4299	0,979	*284*
»	Бутилизоамилфосфит $C_4H_9O($*изо*-$C_5H_{11}O)PHO$	*изо*-$C_5H_{11}OPCl_2$, C_4H_9OH	Прибавление *изо*-$C_5H_{11}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	81,0	98—100/1,2	1,4259	0,989	*284*
»	То же	То же	Без растворителя, 18—20 °C	74,3	120—121/8	1,420	0,973	*75, 76*
C_{10}								
$C_{10}H_{15}O_3P$	Бутилфенилфосфит $C_4H_9O(C_6H_5O)PHO$	$(C_4H_9O)_3P$, $(C_6H_5O)_3P$, H_3PO_3	130 °C, 1 *ч*	—	—	1,485	1,0958	*26*
»	То же	$C_6H_5OPCl_2$, C_4H_9OH	Прибавление $C_6H_5OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	71,2	110/0,4	1,4630	1,026	*284*
»	Ди-(α-этинилизопропил)-фосфит $[CH{\equiv}CC(CH_3)_2O]_2PHO$	PCl_3, $CH{\equiv}CC(CH_3)_2OH$	Без растворителя, ниже 5 °C, в присутствии CuCl, NH_4Cl и *трет*-бутилпирокатехина	Очень низкий	100/5	—	—	*21*
$C_{10}H_{19}O_5P$	Дитетрагидрофурфурилфосфит 	$(C_2H_5O)_2PHO$, 	140—165 °C, 3,5 *ч* в присутствии RONa	43,96	134—136/0,06	1,4735	1,2046	*125*
»	То же	PCl_3, 	Эфир, охлаждение, выдержка 1 *ч*	46,1	151—152,5/1,5—2	1,4733	1,2050 (d_0^{20})	*222*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_9H_{13}O_3P$	Пропилфенилфосфит $C_3H_7O(C_6H_5O)PHO$	$(C_3H_7O)_3P$, $(C_6H_5O)_3P$, H_3PO_3
»	Изопропилфенилфосфит *изо*-$C_3H_7O(C_6H_5O)PHO$	$C_6H_5OPCl_2$, *изо*-C_3H_7OH, *изо*-C_3H_7ONa
»	То же	$C_6H_5OPCl_2$, *изо*-C_3H_7OH
»	»	$C_6H_5OP(OC_3H_7$-*изо*$)_2$, H_3PO_3
$C_9H_{19}O_3P$	Изопропилциклогексилфосфит *изо*-$C_3H_7O(C_6H_{11}O)PHO$	$C_6H_{11}OPCl_2$, *изо*-C_3H_7OH
$C_9H_{21}O_3P$	Этилгептилфосфит $C_2H_5O(C_7H_{15}O)PHO$	$C_7H_{15}OPCl_2$, C_2H_5OH
»	Бутилизоамилфосфит $C_4H_9O($*изо*-$C_5H_{11}O)PHO$	*изо*-$C_5H_{11}OPCl_2$, C_4H_9OH
»	То же	То же
C_{10}		
$C_{10}H_{15}O_3P$	Бутилфенилфосфит $C_4H_9O(C_6H_5O)PHO$	$(C_4H_9O)_3P$, $(C_6H_5O)_3P$, H_3PO_3
»	То же	$C_6H_5OPCl_2$, C_4H_9OH
»	Ди-(α-этинилизопропил)-фосфит $[CH{\equiv}CC(CH_3)_2O]_2PHO$	PCl_3, $CH{\equiv}CC(CH_3)_2OH$
$C_{10}H_{19}O_5P$	Дитетрагидрофурфурилфосфит 	$(C_2H_5O)_2PHO$, 
»	То же	PCl_3, 

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
130 °C, 1 *ч*	—	—	1,495	1,135	*26*
—	—	97/13	—	—	*221*
Прибавление $C_6H_5OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	57,0	95/0,4	1,4376	1,013	*284*
100—130 °C, 1 *ч*	—	94—95/1	1,4940	1,125	*26*
Прибавление $C_6H_{11}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	68,2	101—103/0,4	1,4450	1,040	*284*
Прибавление $C_7H_{15}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	64,5	107—109/1,0	1,4299	0,979	*284*
Прибавление *изо*-$C_5H_{11}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	81,0	98—100/1,2	1,4259	0,989	*284*
Без растворителя, 18—20 °C	74,3	120—121/8	1,420	0,973	*75, 76*
130 °C, 1 *ч*	—	—	1,485	1,0958	*26*
Прибавление $C_6H_5OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	71,2	110/0,4	1,4630	1,026	*284*
Без растворителя, ниже 5 °C, в присутствии CuCl, NH_4Cl и *трет*-бутилпирокатехина	Очень низкий	100/5	—	—	*21*
140—165 °C, 3,5 *ч* в присутствии RONa	43,96	134—136/0,06	1,4735	1,2046	*125*
Эфир, охлаждение, выдержка 1 *ч*	46,1	151—152,5/1,5—2	1,4733	1,2050 (d_0^{20})	*222*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{10}H_{19}O_7P$	Ди-(2-карбэтоксиэтил)-фосфит $(C_2H_5OOCCH_2CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $C_2H_5OOCCH_2CH_2OH$	Без растворителя, −10 °C	—	132—133/0,05	1,4456	1,192	*7*
»	То же	$(C_2H_5OOCCH_2CH_2O)_3P$, HCl	−10 °C	—	—	—	—	*7*
»	Ди-(1-карбэтоксиэтил)-фосфит $[C_2H_5OOC(CH_3)CHO]_2PHO$	PCl_3, $C_2H_5OOC(CH_3)CHOH$	Четыреххлористый углерод, без охлаждения, ток воздуха, нагревание за 2 *ч* до 85 °C	55	135/0,2	—	—	*44*
»	(+)-Ди-(1-карбэтоксиэтил)-фосфит $[C_2H_5OOC(CH_3)CHO]_2PHO$	PCl_3, (+)-$C_2H_5OOC(CH_3)CHOH$	Без растворителя, −10 °C, 20 °C 2 *ч*, промывание раствором Na_2CO_3	—	140—150/2	1,4370 (10 °C)	—	*11*
$C_{10}H_{21}O_3P$	Бутилциклогексилфосфит $C_4H_9O(C_6H_{11}O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_4H_9$, $C_6H_{11}OH$	Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °C, обработка раствором 1 *моль* NaOH	53	72—73/0,01	1,4522	—	*138*
»	Изобутилциклогексилфосфит *изо*-$C_4H_9O(C_6H_{11}O)PHO$	$C_6H_{11}OPCl_2$, *изо*-C_4H_9OH	Прибавление $C_6H_{11}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	71,1	103—105/0,4	1,4260	0,974	*284*
$C_{10}H_{23}O_3P$	Диамилфосфит $(C_5H_{11}O)_2PHO$	PCl_3, $C_5H_{11}OH$	Эфир, ниже 5 °C	—	102—105/1,5—2	1,4306	—	*52*
»	То же	То же	—	—	138—139/6 (испр.)	1,4300	—	*233*
»	»	»	—	75,0	118—122/1—2	1,4201 (25 °C)	—	*286*
»	Диизоамилфосфит (*изо*-$C_5H_{11}O)_2PHO$	PCl_3, *изо*-$C_5H_{11}OH$	Без растворителя, ток CO_2, охлаждение	80—90	133/10	—	—	*240*, *256*
»	То же	То же	Четыреххлористый углерод, без охлаждения, ток воздуха, нагревание за 2 *ч* до 85 °C	85	75/0,15	—	—	*44*
»	»	»	—	77,4	110—112/1—2	1,4254 (25 °C)	—	*286*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{10}H_{19}O_7P$	Ди-(2-карбэтоксиэтил)-фосфит $(C_2H_5OOCCH_2CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $C_2H_5OOCCH_2CH_2OH$
»	То же	$(C_2H_5OOCCH_2CH_2O)_3P$, HCl
»	Ди-(1-карбэтоксиэтил)-фосфит $[C_2H_5OOC(CH_3)CHO]_2PHO$	PCl_3, $C_2H_5OOC(CH_3)CHOH$
»	(+)-Ди-(1-карбэтоксиэтил)-фосфит $[C_2H_5OOC(CH_3)CHO]_2PHO$	PCl_3, (+)-$C_2H_5OOC(CH_3)CHOH$
$C_{10}H_{21}O_3P$	Бутилциклогексилфосфит $C_4H_9O(C_6H_{11}O)PHO$	$(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OC_4H_9$, $C_6H_{11}OH$
»	Изобутилциклогексилфосфит *изо*-$C_4H_9O(C_6H_{11}O)PHO$	$C_6H_{11}OPCl_2$, *изо*-C_4H_9OH
$C_{10}H_{23}O_3P$	Диамилфосфит $(C_5H_{11}O)_2PHO$	PCl_3, $C_5H_{11}OH$
»	То же	То же
»	»	»
»	Диизоамилфосфит (*изо*-$C_5H_{11}O)_2PHO$	PCl_3, *изо*-$C_5H_{11}OH$
»	То же	То же
»	»	»

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Без растворителя, —10 °C	—	132—133/0,05	1,4456	1,192	*7*
—10 °C	—	—	—	—	*7*
Четыреххлористый углерод, без охлаждения, ток воздуха, нагревание за 2 *ч* до 85 °C	55	135/0,2	—	—	*44*
Без растворителя, —10 °C, 20 °C 2 *ч*, промывание раствором Na_2CO_3	—	140—150/2	1,4370 (10 °C)	—	*11*
Прибавление 1 *моль* спирта к 1 *моль* ангидрида в бензоле, выдержка 1 *ч* при 40—50 °C, обработка раствором 1 *моль* NaOH	53	72—73/0,01	1,4522	—	*138*
Прибавление $C_6H_{11}OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	71,1	103—105/0,4	1,4260	0,974	*284*
Эфир, ниже 5 °C	—	102—105/1,5—2	1,4306	—	*52*
—	—	138—139/6 (испр.)	1,4300	—	*233*
—	75,0	118—122/1—2	1,4201 (25 °C)	—	*286*
Без растворителя, ток CO_2, охлаждение	80—90	133/10	—	—	*240, 256*
Четыреххлористый углерод, без охлаждения, ток воздуха, нагревание за 2 *ч* до 85 °C	85	75/0,15	—	—	*44*
—	77,4	110—112/1—2	1,4254 (25 °C)	—	*286*

Продолжение

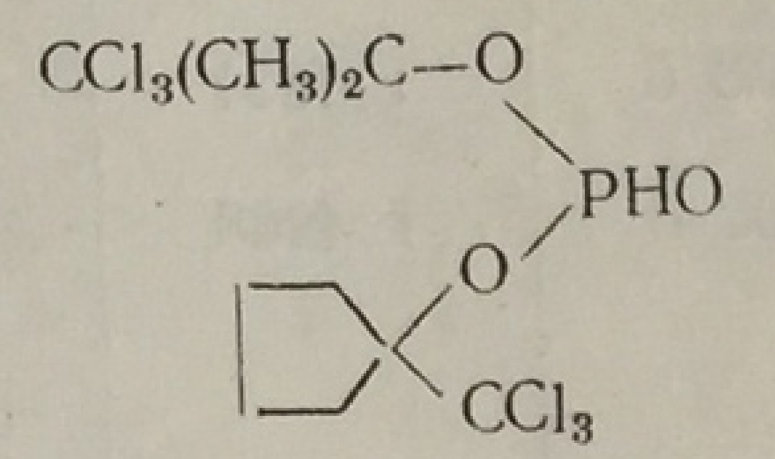
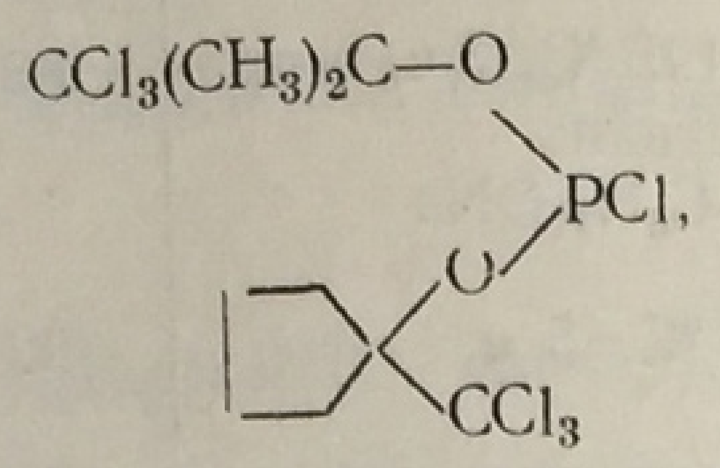
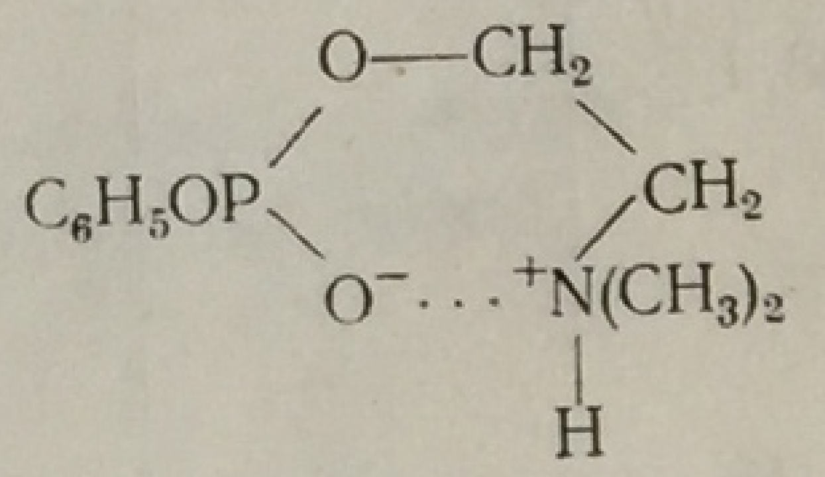
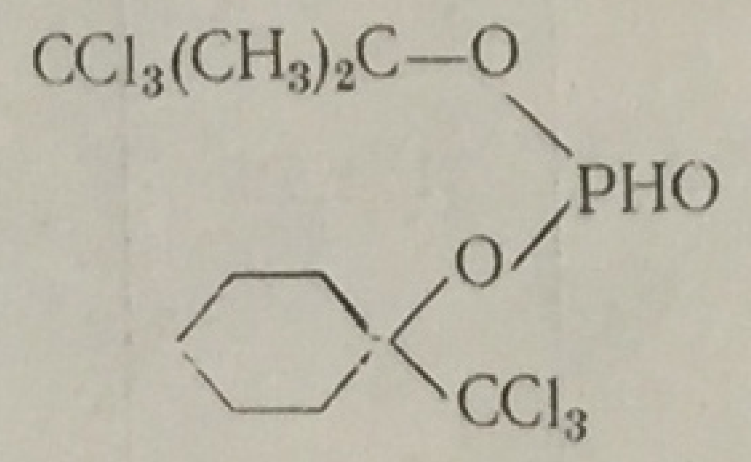
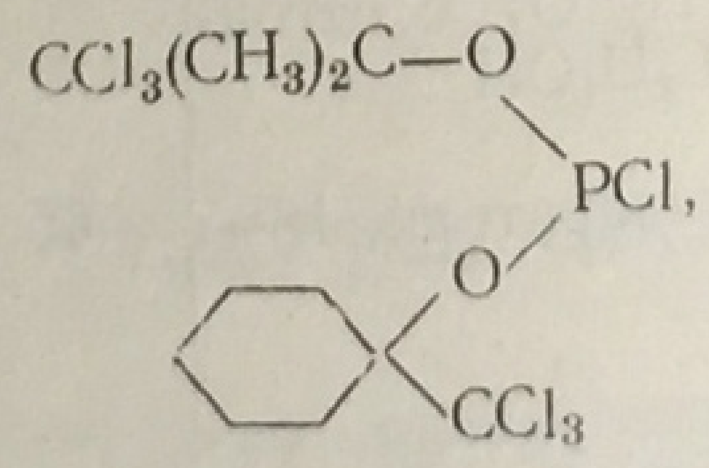
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{10}H_{23}O_3P$	Диизоамилфосфит (*изо*-$C_5H_{11}O)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, *изо*-$C_5H_{11}OH$	145—195 °С, 3 *ч*, в присутствии *изо*-$C_5H_{11}ONa$	88	99—100/3	—	—	*124*
»	То же	$(C_6H_5O)_2PHO$, *изо*-$C_5H_{11}OH$	~ 100 °С, 5 *ч*	92	131—133/6	1,4331	0,9694	*277*
»	»	H_3PO_3, *изо*-$C_5H_{11}OH$	Кипячение в *м*-ксилоле до прекращения отгонки воды в присутствии H_2SO_4 или CH_3COOK	80	131—132/6	1,4268	0,9505	*271*
»	Ди-(1-метилбутил)-фосфит $[C_3H_7(CH_3)CHO]_2PHO$	PCl_3, $C_3H_7(CH_3)CHOH$	Непрерывный процесс взаимодействия спирта (безводного или водного) с PCl_3 при 30—100 °С	64	91—93/1	—	—	*81*
»	Ди-(2-метилбутил)-фосфит $[C_2H_5CH(CH_3)CH_2O]_2PHO$	PCl_3, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2OH$	Без растворителя, ток CO_2, охлаждение	80—90	142/15	—	—	*240*
»	Ди-(1-этилпропил)-фосфит $[(C_2H_5)_2CHO]_2PHO$	PCl_3, $(C_2H_5)_2CHOH$	Четыреххлористый углерод, без охлаждения, ток воздуха, нагревание за 2 *ч* до 85 °С	75	72/0,2	—	—	*44*
»	Динеопентилфосфит (*трет*-$C_4H_9CH_2O)_2PHO$	PCl_3 (или PBr_3), *трет*-$C_4H_9CH_2OH$	Без растворителя, —15 °С, 50—60 °С 15 *мин*	—	106—108/9	1,4240 (9 °С)	—	*39*
»	То же	(*трет*-$C_4H_9CH_2O)_3P$, H_2O	Промывание водой реакционной смеси после синтеза (*трет*-$C_4H_9CH_2O)_3P$	—	116—119/13	1,4200 (13 °С)	—	*39*
»	Этилоктилфосфит $C_2H_5O(C_8H_{17}O)PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_8H_{17}OH$	Нагревание в присутствии H_3PO_4 с отгонкой C_2H_5OH	—	126—128,5/4,5	1,4312	0,9779 (d_0^{20})	*123*
»	То же	$C_8H_{17}OPCl_2$, C_2H_5OH	Без растворителя, 18—20 °С	65	114—116/1	1,428	0,963	*75, 76*
$C_{10}H_{23}O_5P$	Ди-(1-метил-2-этоксиэтил)-фосфит $[C_2H_5OCH_2CH(CH_3)O]_2PHO$	$C_2H_5OCH_2(CH_3)CHOH$, PCl_3	Без растворителя, охлаждение	—	135—137/9	1,4270	1,049	*70*

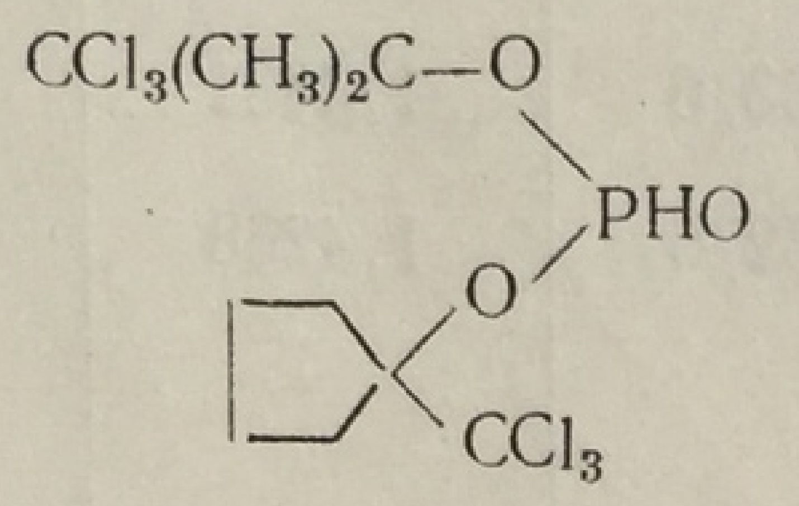
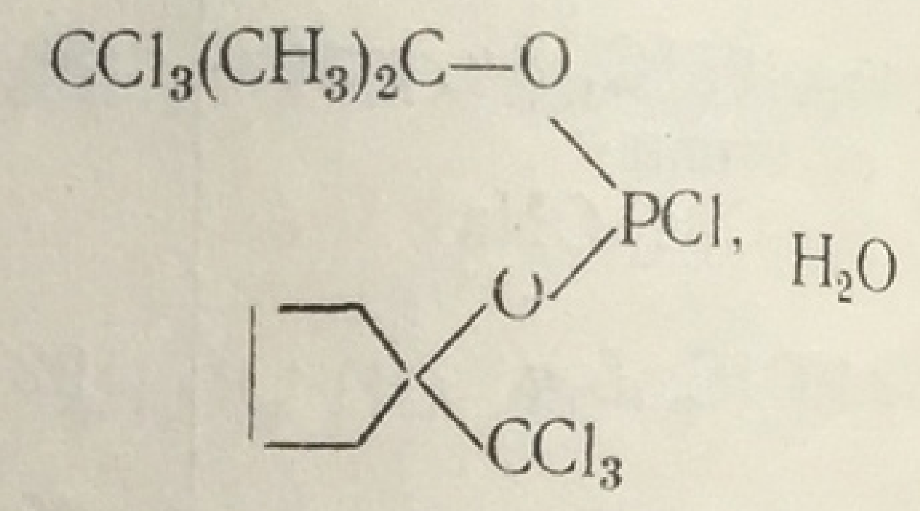
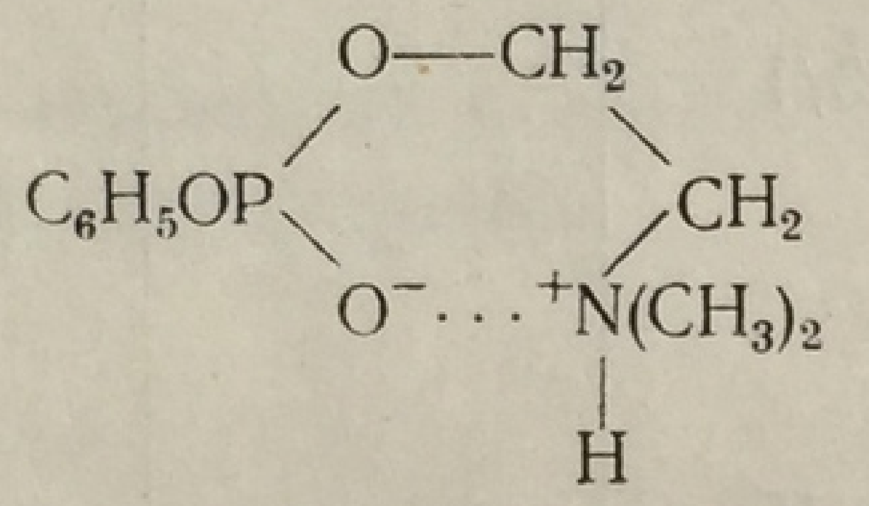
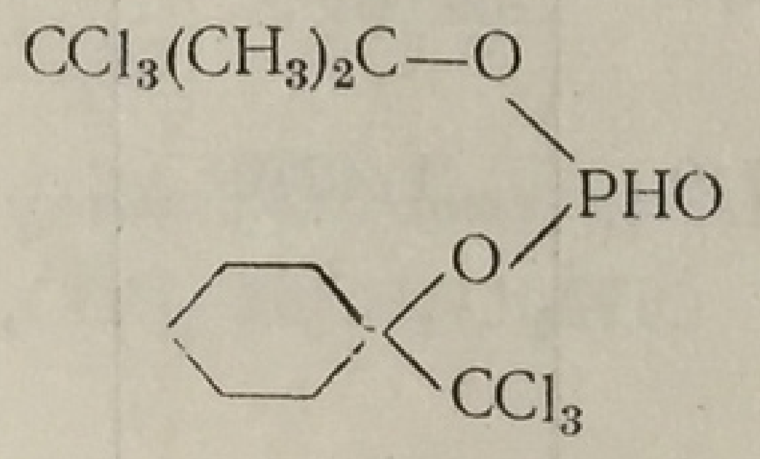
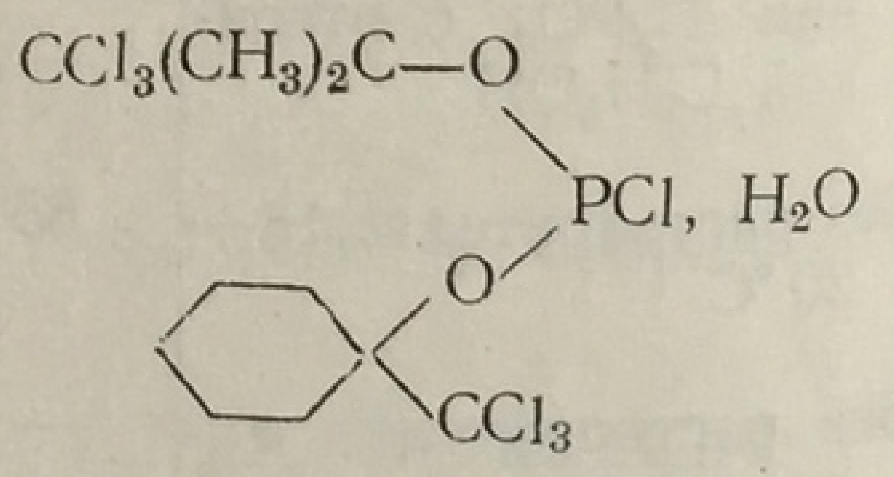
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{10}H_{23}O_3P$	Диизоамилфосфит (*изо*-$C_5H_{11}O)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, *изо*-$C_5H_{11}OH$
»	То же	$(C_6H_5O)_2PHO$, *изо*-$C_5H_{11}OH$
»	»	H_3PO_3, *изо*-$C_5H_{11}OH$
»	Ди-(1-метилбутил)-фосфит $[C_3H_7(CH_3)CHO]_2PHO$	PCl_3, $C_3H_7(CH_3)CHOH$
»	Ди-(2-метилбутил)-фосфит $[C_2H_5CH(CH_3)CH_2O]_2PHO$	PCl_3, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2OH$
»	Ди-(1-этилпропил)-фосфит $[(C_2H_5)_2CHO]_2PHO$	PCl_3, $(C_2H_5)_2CHOH$
»	Динеопентилфосфит (*трет*-$C_4H_9CH_2O)_2PHO$	PCl_3 (или PBr_3), *трет*-$C_4H_9CH_2OH$
»	То же	(*трет*-$C_4H_9CH_2O)_3P$, H_2O
»	Этилоктилфосфит $C_2H_5O(C_8H_{17}O)PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_8H_{17}OH$
»	То же	$C_8H_{17}OPCl_2$, C_2H_5OH
$C_{10}H_{23}O_5P$	Ди-(1-метил-2-этоксиэтил)-фосфит $[C_2H_5OCH_2CH(CH_3)O]_2PHO$	$C_2H_5OCH_2(CH_3)CHOH$, PCl_3

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
145—195 °С, 3 *ч*, в присутствии *изо*-$C_5H_{11}ONa$	88	99—100/3	—	—	*124*
~ 100 °С, 5 *ч*	92	131—133/6	1,4331	0,9694	*277*
Кипячение в *м*-ксилоле до прекращения отгонки воды в присутствии H_2SO_4 или CH_3COOK	80	131—132/6	1,4268	0,9505	*271*
Непрерывный процесс взаимодействия спирта (безводного или водного) с PCl_3 при 30—100 °С	64	91—93/1	—	—	*81*
Без растворителя, ток CO_2, охлаждение	80—90	142/15	—	—	*240*
Четыреххлористый углерод, без охлаждения, ток воздуха, нагревание за 2 *ч* до 85 °С	75	72/0,2	—	—	*44*
Без растворителя, —15 °С, 50—60 °С 15 *мин*	—	106—108/9	1,4240 (9 °С)	—	*39*
Промывание водой реакционной смеси после синтеза (*трет*-$C_4H_9CH_2O)_3P$	—	116—119/13	1,4200 (13 °С)	—	*39*
Нагревание в присутствии H_3PO_4 с отгонкой C_2H_5OH	—	126—128,5/4,5	1,4312	0,9779 (d_0^{20})	*123*
Без растворителя, 18—20 °С	65	114—116/1	1,428	0,963	*75, 76*
Без растворителя, охлаждение	—	135—137/9	1,4270	1,049	*70*

Продолжение

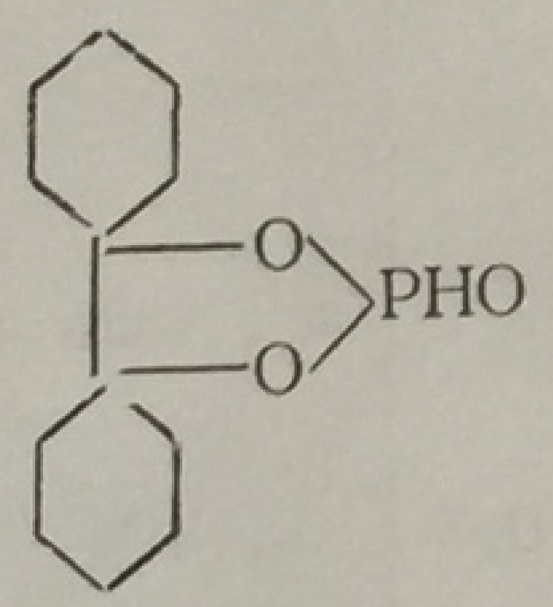
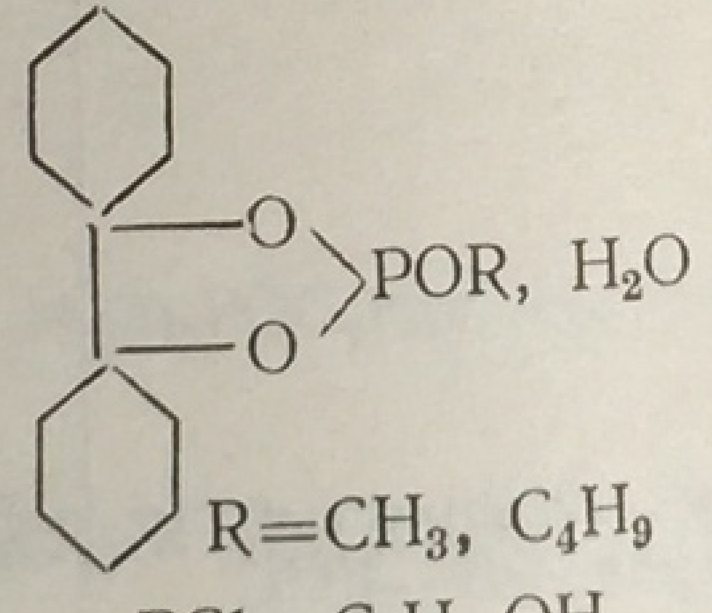
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{10}H_{15}O_3Cl_6P$	α-(Трихлорметил)-изопропил-α′-(трихлорметил)-циклопентилфосфит 	 H_2O	Без растворителя, охлаждение	100	—	1,5130	1,4900	*108*
$C_{10}H_{16}O_3NP$	Фенилдиметиламиноэтилфосфит 	$(C_6H_5O)_2PHO$, $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$	Разогревание при смешении реагентов	98	Т. пл. 126—127 °C	—	—	*277*
$C_{10}H_{17}O_3N_2P$	Ди-(1-цианбутил)-фосфит $[C_3H_7CH(CN)O]_2PHO$	$[C_3H_7CH(CN)O]_2PCl$, H_2O	Эфир, пиридин, 0 °C	55	134—135/0,15	1,4486	1,0846	*18, 111*
»	Ди-(1-цианизобутил)-фосфит [*изо*-$C_3H_7CH(CN)O]_2PHO$	[*изо*-$C_3H_7CH(CN)O]_2PCl$, H_2O	То же	64,5	123—124/0,15	1,4460	1,0903	*18, 111*
$C_{10}H_{27}O_3PSi_2$	Ди-(метилдиэтилсилил)-фосфит $[CH_3(C_2H_5)_2SiO]_2PHO$	H_3PO_3, $CH_3(C_2H_5)_2SiOCH_3$	Нагревание с отгонкой CH_3OH	40	138—145/6	1,4299	0,9498	*142*
C_{11}								
$C_{11}H_{25}O_3P$	Бутилгептилфосфит $C_4H_9O(C_7H_{15}O)PHO$	$(C_4H_9O)_2POC_7H_{15}$, $H_2O(H^+)$	—	—	151—152/2	1,4325	0,9481	*87*
»	Изоамилгексилфосфит *изо*-$C_5H_{11}O(C_6H_{13}O)PHO$	$C_6H_{13}OPCl_2$, *изо*-$C_5H_{11}OH$	Четыреххлористый углерод, 35—40 °C	73,8	108—110/0,3	1,429	0,9570	*75*
$C_{11}H_{17}O_3Cl_6P$	α-(Трихлорметил)-изопропил-α′-(три-хлорметил)-циклогексилфосфит 	 H_2O	Без растворителя, охлаждение	100	Т. пл. 67—69 °C	—	—	*108, 229*

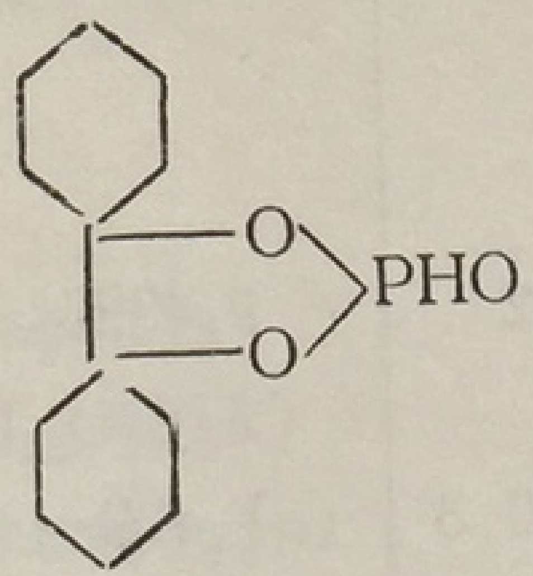
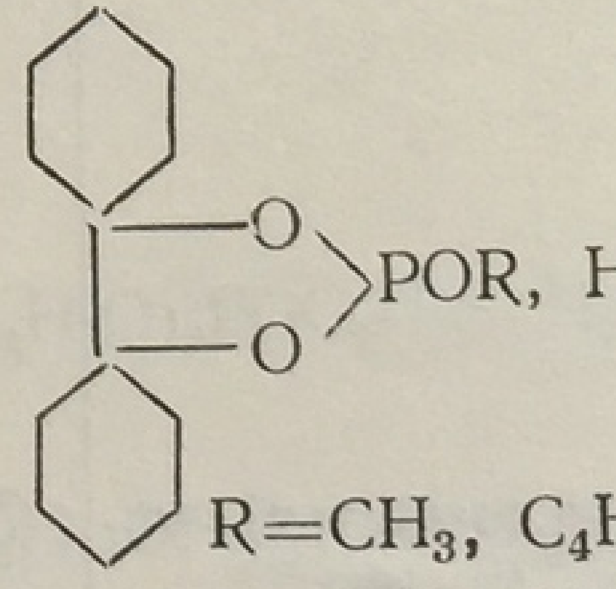
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{10}H_{15}O_3Cl_6P$	α-(Трихлорметил)-изопропил-α′-(трихлорметил)-циклопентилфосфит 	
$C_{10}H_{16}O_3NP$	Фенилдиметиламиноэтилфосфит 	$(C_6H_5O)_2PHO$, $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$
$C_{10}H_{17}O_3N_2P$	Ди-(1-цианбутил)-фосфит $[C_3H_7CH(CN)O]_2PHO$	$[C_3H_7CH(CN)O]_2PCl$, H_2O
»	Ди-(1-цианизобутил)-фосфит [*изо*-$C_3H_7CH(CN)O]_2PHO$	[*изо*-$C_3H_7CH(CN)O]_2PCl$, H_2O
$C_{10}H_{27}O_3PSi_2$	Ди-(метилдиэтилсилил)-фосфит $[CH_3(C_2H_5)_2SiO]_2PHO$	H_3PO_3, $CH_3(C_2H_5)_2SiOCH_3$
C_{11}		
$C_{11}H_{25}O_3P$	Бутилгептилфосфит $C_4H_9O(C_7H_{15}O)PHO$	$(C_4H_9O)_2POC_7H_{15}$, $H_2O(H^+)$
»	Изоамилгексилфосфит *изо*-$C_5H_{11}O(C_6H_{13}O)PHO$	$C_6H_{13}OPCl_2$, *изо*-$C_5H_{11}OH$
$C_{11}H_{17}O_3Cl_6P$	α-(Трихлорметил)-изопропил-α′-(три-хлорметил)-циклогексилфосфит 	

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Без растворителя, охлаждение	100	—	1,5130	1,4900	*108*
Разогревание при смешении реагентов	98	Т. пл. 126—127 °С	—	—	*277*
Эфир, пиридин, 0 °С	55	134—135/0,15	1,4486	1,0846	*18, 111*
То же	64,5	123—124/0,15	1,4460	1,0903	*18, 111*
Нагревание с отгонкой CH_3OH	40	138—145/6	1,4299	0,9498	*142*
—	—	151—152/2	1,4325	0,9481	*87*
Четыреххлористый углерод, 35—40 °С	73,8	108—110/0,3	1,429	0,9570	*75*
Без растворителя, охлаждение	100	Т. пл. 67—69 °С	—	—	*108, 229*

Продолжение

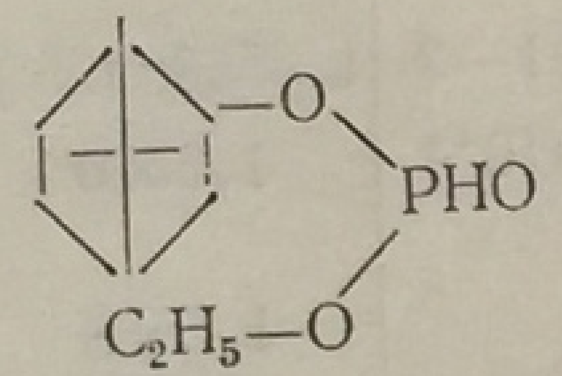
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
C_{12}								
$C_{12}H_{11}O_3P$	Дифенилфосфит $(C_6H_5O)_2PHO$	$(C_6H_5O)_3P$, H_2O	100 °C, 90 *мин*	100 (на сырой продукт)	150—152/1	1,5595	1,2396	*103*
»	То же	То же	Фенол, 15—50 °C	97	135—140/1—2	1,55638 (25°)	1,224 (d_{15}^{25})	*104*
»	»	$(C_6H_5O)_2PCl$, CH_3OH	Запаянная ампула, 3 *ч*, 100 °C	∼100	$87—90/10^{-3}$	1,5570	—	*277*
»	»	CH_3OPCl_2, C_6H_5OH	100 °C, 1 *ч*	∼100	—	1,5568	—	*277*
»	»	$(C_6H_5O)_2PCl$, H_2O	Эфир, пиридин, 5 °C, 15 *мин* кипячения	73,5	145—148/0,15	1,5599	1,2159	*107*
»	»	То же	Эфир	100 (на сырой продукт)	$100—101/3\cdot10^{-4}$	1,5590	1,2318	*112, 257*
»	»	$(C_6H_5O)_3P$, CH_3COOH	150—170 °C, 2—3 *ч*	—	Т. пл. 25 °C	1,557	1,231	*24*
»	»	$(C_6H_5O)_3P$, H_3PO_3	130 °C, 5 *ч*	100 (на сырой продукт)	100/0,008	1,5570 (25 °C)	1,2268 (d_{25}^{25})	*22, 85, 290*
»	»	$(C_6H_5O)_2POC_3H_7$, HCl (газ)	Схлаждение	—	218—219/19	—	—	*258*
$C_{12}H_{21}O_3P$		 $R=CH_3$, C_4H_9	2 *ч*, при $R=C_4H_9$ воду подкисляли	—	Т. пл. 92—92,5 °C	—	—	*98*
$C_{12}H_{23}O_3P$	Дициклогексилфосфит $(C_6H_{11}O)_2PHO$	PCl_3, $C_6H_{11}OH$	Эфир, пиридин	39	149—150/1	1,4800	1,0982 (d_0^{20})	*235*
»	То же	То же	Четыреххлористый углерод, без охлаждения	60—65	120/0,15	—	—	*60*
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_6H_{11}OH$	140—165 °C, 3,5 *ч* в присутствии $C_6H_{11}ONa$	70	152—155/3	—	—	*124, 61*
»	»	То же	160—190 °C, 2 *ч*	36,22	115—117/0,1—0,08	1,4792	1,0802	*125*

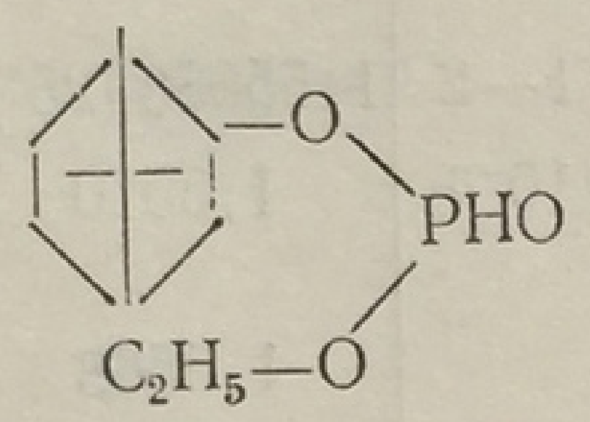
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
C_{12}		
$C_{12}H_{11}O_3P$	Дифенилфосфит $(C_6H_5O)_2PHO$	$(C_6H_5O)_3P$, H_2O
»	То же	То же
»	»	$(C_6H_5O)_2PCl$, CH_3OH
»	»	CH_3OPCl_2, C_6H_5OH
»	»	$(C_6H_5O)_2PCl$, H_2O
»	»	То же
»	»	$(C_6H_5O)_3P$, CH_3COOH
»	»	$(C_6H_5O)_3P$, H_3PO_3
»	»	$(C_6H_5O)_2POC_3H_7$, HCl (газ)
$C_{12}H_{21}O_3P$		 H_2O $R=CH_3$, C_4H_9
$C_{12}H_{23}O_3P$	Дициклогексилфосфит $(C_6H_{11}O)_2PHO$	PCl_3, $C_6H_{11}OH$
»	То же	То же
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_6H_{11}OH$
»	»	То же

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
100 °C, 90 *мин*	100 (на сырой продукт)	150—152/1	1,5595	1,2396	*103*
Фенол, 15—50 °C	97	135—140/1—2	1,55638 (25°)	1,224 (d_{15}^{25})	*104*
Запаянная ампула, 3 *ч*, 100 °C	~100	87—90/10^{-3}	1,5570	—	*277*
100 °C, 1 *ч*	~100	—	1,5568	—	*277*
Эфир, пиридин, 5 °C, 15 *мин* кипячения	73,5	145—148/0,15	1,5599	1,2159	*107*
Эфир	100 (на сырой продукт)	100—101/$3 \cdot 10^{-4}$	1,5590	1,2318	*112, 257*
150—170 °C, 2—3 *ч*	—	Т. пл. 25 °C	1,557	1,231	*24*
130 °C, 5 *ч*	100 (на сырой продукт)	100/0,008	1,5570 (25 °C)	1,2268 (d_{25}^{25})	*22, 85, 290*
Схлаждение	—	218—219/19	—	—	*258*
2 *ч*, при R=C_4H_9 воду подкисляли	—	Т. пл. 92—92,5 °C	—	—	*98*
Эфир, пиридин	39	149—150/1	1,4800	1,0982 (d_0^{20})	*235*
Четыреххлористый углерод, без охлаждения	60—65	120/0,15	—	—	*60*
140—165 °C, 3,5 *ч* в присутствии $C_6H_{11}ONa$	70	152—155/3	—	—	*124, 61*
160—190 °C, 2 *ч*	36,22	115—117/0,1—0,08	1,4792	1,0802	*125*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{12}H_{23}O_3P$	Дициклогексилфосфит $(C_6H_{11}O)_2PHO$	PCl_3, $C_6H_{11}OH$	Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 с $C_6H_{11}OH$ (безводным или водным) при 30—100 °C	70	—	—	—	*81*
»	Этилборнилфосфит 	$(C_2H_5O)_2PHO$, борнеол	Нагревание при 140—170 °C с отгонкой спирта	78	85/12	1,4230	0,9895 (d_{20}^{20})	*259*
$C_{12}H_{27}O_3P$	Дигексилфосфит $(C_6H_{13}O)_2PHO$	PCl_3, $C_6H_{13}OH$	Без растворителя, охлаждение	76	153—155/6	1,4340	—	*236*
»	То же	То же	—	—	145—146/2	1,4335	0,9486	*238, 286*
»	»	»	Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 с $C_6H_{13}OH$ (безводным или водным) при 30—100 °C	98,5	—	—	—	*81*
»	»	»	—	69	104—105/0,1	1,4331 (25° C)	0,9442 (d_{25})	*41*
»	»	PCl_3, $2C_6H_{13}OH$, CH_3OH	Обработка 1 *моль* PCl_3 1 *моль* CH_3OH при 0—10 °C и затем 2,2 *моль* $C_6H_{13}OH$ при 40—45 °C в присутствии H_3PO_4	83	127—129/1	—	—	*260*
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_6H_{13}OH$	Нагревание в присутствии H_3PO_4 с отгонкой C_2H_5OH	—	138,5—139/2	1,4332	—	*123*
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, $C_6H_{13}OH$	~100 °C, 6 *ч*	92	143—144/1,5	1,4395	0,9501	*277*
$C_{12}H_{27}O_3P$	Ди-(1,3-диметилбутил)-фосфит $[(CH_3)_2CHCH_2(CH_3)CHO]_2PHO$	PCl_3, $(CH_3)_2CHCH_2(CH_3)CHOH$	Четыреххлористый углерод без охлаждения, ток воздуха, нагревание за 2 *ч* до 85 °C	89	81/0,2	—	—	*44*
»	Бутилоктилфосфит $C_4H_9O(C_8H_{17}O)PHO$	$C_8H_{17}OPCl_2$, C_4H_9OH	Без растворителя, 18—20 °C	68,5	112—114/0,4	1,431	0,952	*75*
»	Изоамилгептилфосфит *изо*-$C_5H_{11}O(C_7H_{15}O)PHO$	$C_7H_{15}OPCl_2$, *изо*-$C_5H_{11}OH$	Четыреххлористый углерод, 35—40 °C	68,2	105—107/0,2	1,431	0,9535	*75*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{12}H_{23}O_3P$	Дициклогексилфосфит $(C_6H_{11}O)_2PHO$	PCl_3, $C_6H_{11}OH$
»	Этилборнилфосфит 	$(C_2H_5O)_2PHO$, борнеол
$C_{12}H_{27}O_3P$	Дигексилфосфит $(C_6H_{13}O)_2PHO$	PCl_3, $C_6H_{13}OH$
»	То же	То же
»	»	»
»	»	»
»	»	PCl_3, $2C_6H_{13}OH$, CH_3OH
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_6H_{13}OH$
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, $C_6H_{13}OH$
$C_{12}H_{27}O_3P$	Ди-(1,3-диметилбутил)-фосфит $[(CH_3)_2CHCH_2(CH_3)CHO]_2PHO$	PCl_3, $(CH_3)_2CHCH_2(CH_3)CHOH$
»	Бутилоктилфосфит $C_4H_9O(C_8H_{17}O)PHO$	$C_8H_{17}OPCl_2$, C_4H_9OH
»	Изоамилгептилфосфит *изо*-$C_5H_{11}O(C_7H_{15}O)PHO$	$C_7H_{15}OPCl_2$, *изо*-$C_5H_{11}OH$

Условия реа

Непрерывный взаимодейств с $C_6H_{11}OH$ ным или водн 30—100 °C

Нагревание пр 170 °C с о спирта

Без растворите лаждение

—

Непрерывный взаимодейств с $C_6H_{13}OH$ ным или водн 30—100 °C

—

Обработка 1 *м* 1 *моль* CH_3 0—10 °C и за 2,2 *моль* при 40—45 ° сутствии H_3

Нагревание в п вии H_3PO_4 с с C_2H_5OH

~100 °C, 6 *ч*

Четыреххлорис лерод без о ния, ток нагревание з 85 °C

Без растворите 20 °C

Четыреххлорис лерод, 35—

Исходные соединения

PCl_3, $C_6H_{11}OH$

$(C_2H_5O)_2PHO$, борнеол

PCl_3, $C_6H_{13}OH$

То же

»

»

PCl_3, $2C_6H_{13}OH$, CH_3OH

$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_6H_{13}OH$

$(C_6H_5O)_2PHO$, $C_6H_{13}OH$

PCl_3, $(CH_3)_2CHCH_2(CH_3)CHOH$

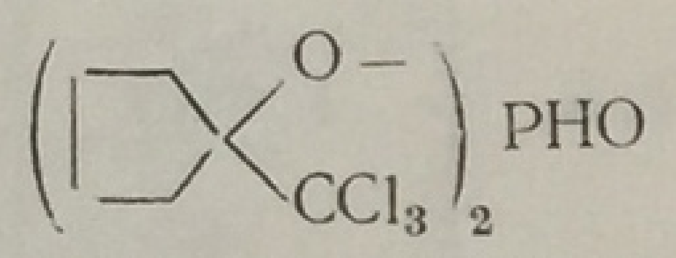
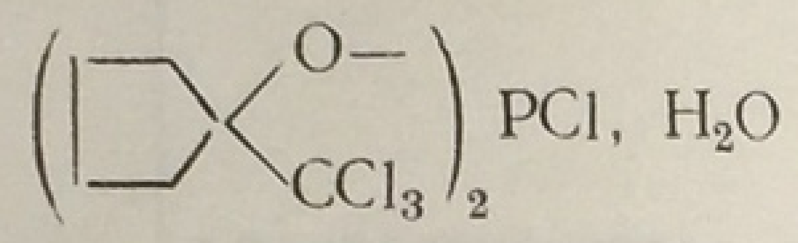
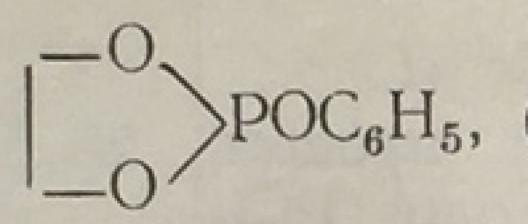
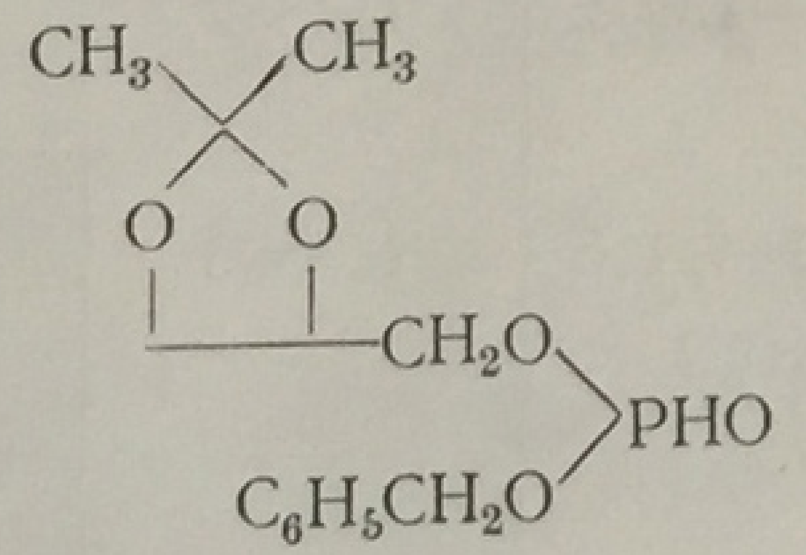
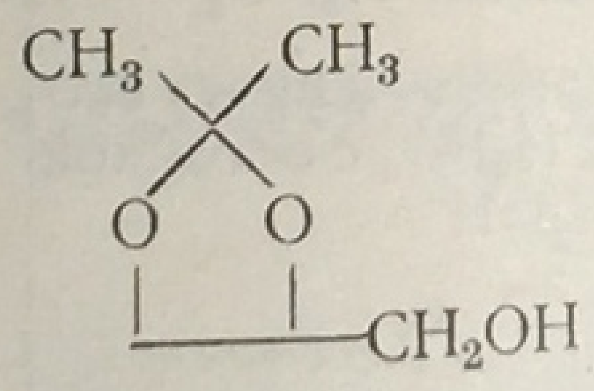
$C_8H_{17}OPCl_2$, C_4H_9OH

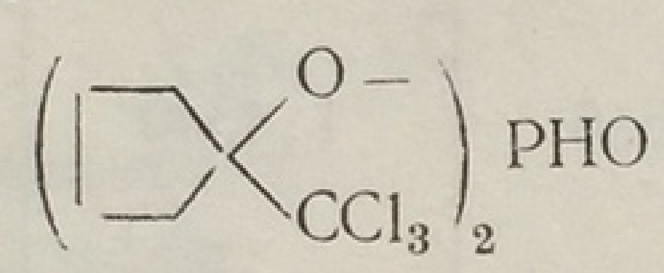
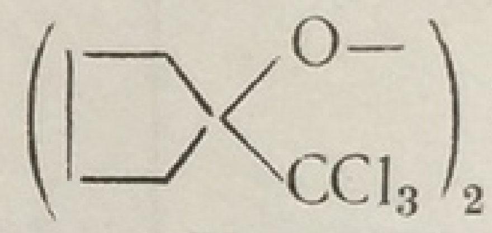
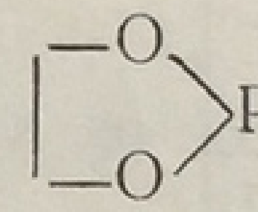
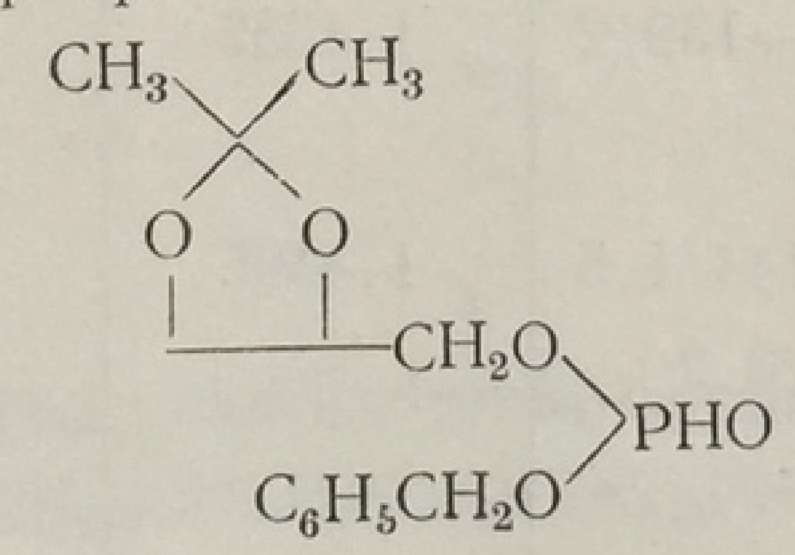
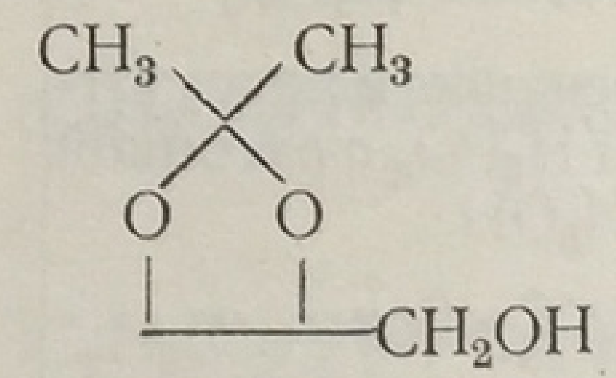
$C_7H_{15}OPCl_2$, изо-C_4H_9OH

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 с $C_6H_{11}OH$ (безводным или водным) при 30—100 °C	70	—	—	—	*81*
Нагревание при 140—170 °C с отгонкой спирта	78	85/12	1,4230	0,9895 (d_{20}^{20})	*259*
Без растворителя, охлаждение	76	153—155/6	1,4340	—	*236*
—	—	145—146/2	1,4335	0,9486	*238, 286*
Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 с $C_6H_{13}OH$ (безводным или водным) при 30—100 °C	98,5	—	—	—	*81*
—	69	104—105/0,1	1,4331 (25° C)	0,9442 (d_{25})	*41*
Обработка 1 *моль* PCl_3 1 *моль* CH_3OH при 0—10 °C и затем 2,2 *моль* $C_6H_{13}OH$ при 40—45 °C в присутствии H_3PO_4	83	127—129/1	—	—	*260*
Нагревание в присутствии H_3PO_4 с отгонкой C_2H_5OH	—	138,5—139/2	1,4332	—	*123*
~100 °C, 6 *ч*	92	143—144/1,5	1,4395	0,9501	*277*
Четыреххлористый углерод без охлаждения, ток воздуха, нагревание за 2 *ч* до 85 °C	89	81/0,2	—	—	*44*
Без растворителя, 18—20 °C	68,5	112—114/0,4	1,431	0,952	*75*
Четыреххлористый углерод, 35—40 °C	68,2	105—107/0,2	1,431	0,9535	*75*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{12}H_9O_3Cl_2P$	Ди-(*о*-хлорфенил)-фосфит (*о*-ClC$_6$H$_4$O)$_2$PHO	(*о*-ClC$_6$H$_4$O)$_3$P, H$_3$PO$_3$	130 °C, 5 *ч*	84,2	125/0,005	1,5750 (25 °C)	—	*22*
»	Ди-(*п*-хлорфенил)-фосфит (*п*-ClC$_6$H$_4$O)$_2$PHO	(*п*-ClC$_6$H$_4$O)$_3$P, H$_3$PO$_3$	То же	85,3	125/0,005 т. пл. 44 °C	1,5708 (25 °C)	—	*22, 85, 290*
»	То же	(*п*-ClC$_6$H$_4$O)$_3$P, CH$_3$COOH	120—130 °C, 2 *ч*	64	Т. пл. 44—46 °C	—	—	*23*
$C_{12}H_9O_7N_2P$	Ди-(*п*-нитрофенил)-фосфит (*п*-O$_2$NC$_6$H$_4$O)$_2$PHO	(*п*-O$_2$NC$_6$H$_4$O)$_3$P, H$_3$PO$_3$	130 °C, 5 *ч*	—	Т. пл. 98—100 °C	—	—	*85, 290*
$C_{12}H_{17}O_3Cl_6P$	Ди-(α-трихлорметилциклопентил)-фосфит 		Без растворителя, охлаждение	100	Т. пл. 37—38 °C	1,5235	1,4770	*108, 109*
$C_{12}H_{20}O_5S_2P_2$	(C$_2$H$_5$O)$_2$P(S)SCH$_2$CH$_2$O(C$_6$H$_5$O)PHO	 , (C$_2$H$_5$O)$_2$PSSH	Толуол, 120 °C, 15 *мин*	—	—	—	—	*31*
$C_{12}H_{21}O_3N_2P$	Ди-(α-цианизоамил)-фосфит [*изо*-C$_4$H$_9$CH(CN)O]$_2$PHO	[*изо*-C$_4$H$_9$CH(CN)O]$_2$PCl, H$_2$O	Эфир, пиридин, 0 °C	—	133—135/0,1	1,4505	1,0529	*18*
$C_{12}H_{31}O_3PSi_2$	Ди-(триэтилсилил)-фосфит [(C$_2$H$_5$)$_3$SiO]$_2$PHO	H$_3$PO$_3$, (C$_2$H$_5$)$_3$SiOCH$_3$	Нагревание с отгонкой CH$_3$OH	67	152—153/3	1,4402	0,9584	*142*
C_{13}								
$C_{13}H_{19}O_5P$	2,3-Изопропилидендиоксипропилбензилфосфит 	(C$_6$H$_5$O)$_2$P(O)OP(O)(H)OCH$_2$C$_6$H$_5$, 	Бензол, 20 °C, 1 *ч*, 2,6-лутидин	79	—	—	—	*231*
$C_{13}H_{29}O_3P$	Изоамилоктилфосфит *изо*-C$_5$H$_{11}$O(C$_8$H$_{17}$O)PHO	C$_8$H$_{17}$OPCl$_2$, *изо*-C$_5$H$_{11}$OH	Четыреххлористый углерод, 35—40 °C	75	120—121/0,2	1,432	0,949	*75*
$C_{13}H_{29}O_3P$	Изоамил-*втор*-октилфосфит *изо*-C$_5$H$_{11}$O(*втор*-C$_8$H$_{17}$O)PHO	*втор*-C$_8$H$_{17}$OPCl$_2$, *изо*-C$_5$H$_{11}$OH	То же	52,5	111—113/0,2	1,429	0,942	*75*

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реак
суммарная формула	название, структурная формула		
$C_{12}H_9O_3Cl_2P$	Ди-(*о*-хлорфенил)-фосфит $(o\text{-}ClC_6H_4O)_2PHO$	$(o\text{-}ClC_6H_4O)_3P$, H_3PO_3	130 °C, 5 *ч*
»	Ди-(*п*-хлорфенил)-фосфит $(п\text{-}ClC_6H_4O)_2PHO$	$(п\text{-}ClC_6H_4O)_3P$, H_3PO_3	То же
»	То же	$(п\text{-}ClC_6H_4O)_3P$, CH_3COOH	120—130 °C, 2 *ч*
$C_{12}H_9O_7N_2P$	Ди-(*п*-нитрофенил)-фосфит $(п\text{-}O_2NC_6H_4O)_2PHO$	$(п\text{-}O_2NC_6H_4O)_3P$, H_3PO_3	130 °C, 5 *ч*
$C_{12}H_{17}O_3Cl_6P$	Ди-(α-трихлорметилциклопентил)-фосфит 	 PCl, H_2O	Без растворителя лаждение
$C_{12}H_{20}O_5S_2P_2$	$(C_2H_5O)_2P(S)SCH_2CH_2O(C_6H_5O)PHO$	 POC_6H_5, $(C_2H_5O)_2PSSH$	Толуол, 120 °C, 1
$C_{12}H_{21}O_3N_2P$	Ди-(α-цианизоамил)-фосфит [*изо*-$C_4H_9CH(CN)O]_2PHO$	[*изо*-$C_4H_9CH(CN)O]_2PCl$, H_2O	Эфир, пиридин,
$C_{12}H_{31}O_3PSi_2$	Ди-(триэтилсилил)-фосфит $[(C_2H_5)_3SiO]_2PHO$	H_3PO_3, $(C_2H_5)_3SiOCH_3$	Нагревание с от CH_3OH
C_{13}			
$C_{13}H_{19}O_5P$	2,3-Изопропилидендиоксипропилбензилфосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, 	Бензол, 20 °C, 2,6-лутидин
$C_{13}H_{29}O_3P$	Изоамилоктилфосфит *изо*-$C_5H_{11}O(C_8H_{17}O)PHO$	$C_8H_{17}OPCl_2$, *изо*-$C_5H_{11}OH$	Четыреххлористь лерод, 35—40 °
$C_{13}H_{29}O_3P$	Изоамил-*втор*-октилфосфит *изо*-$C_5H_{11}O$(*втор*-$C_8H_{17}O)PHO$	*втор*-$C_8H_{17}OPCl_2$, *изо*-$C_5H_{11}OH$	То же

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
130 °С, 5 *ч*	84,2	125/0,005	1,5750 (25 °С)	—	*22*
То же	85,3	125/0,005 т. пл. 44 °С	1,5708 (25 °С)	—	*22, 85, 290*
120—130 °С, 2 *ч*	64	Т. пл. 44—46 °С	—	—	*23*
130 °С, 5 *ч*	—	Т. пл. 98—100 °С	—	—	*85, 290*
Без растворителя, охлаждение	100	Т. пл. 37—38 °С	1,5235	1,4770	*108, 109*
Толуол, 120 °С, 15 *мин*	—	—	—	—	*31*
Эфир, пиридин, 0 °С	—	133—135/0,1	1,4505	1,0529	*18*
Нагревание с отгонкой CH_3OH	67	152—153/3	1,4402	0,9584	*142*
Бензол, 20 °С, 1 *ч*, 2,6-лутидин	79	—	—	—	*231*
Четыреххлористый углерод, 35—40 °С	75	120—121/0,2	1,432	0,949	*75*
То же	52,5	111—113/0,2	1,429	0,942	*75*

Продолжение

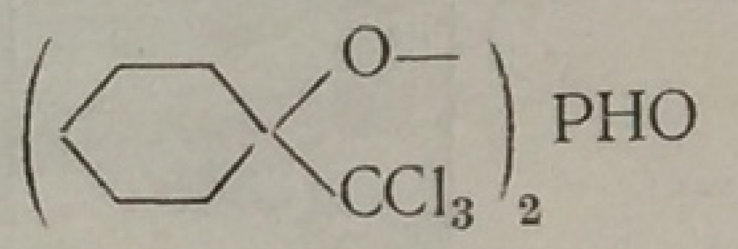
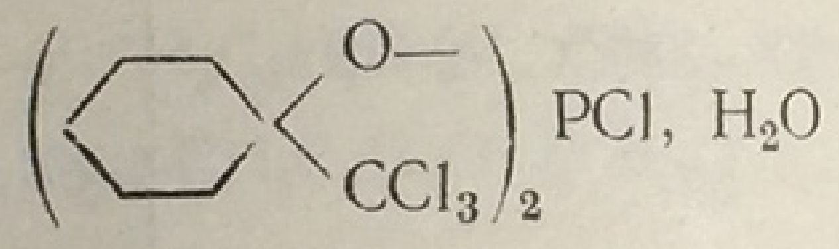
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
C_{14}								
$C_{14}H_{15}O_3P$	Дибензилфосфит $(C_6H_5CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $C_6H_5CH_2OH$	Бензол, прибавление к 1 *моль* PCl_3, 2 *моль* $C_6H_5CH_2OH$ и 2 *моль* $(CH_3)_2NC_6H_5$ и затем еще 1 *моль* $C_6H_5CH_2OH$	57	110—120/10^{-3} Т. пл. 0—5 °C	1,552 (18 °C)	—	*66*, *67*, *117*
»	То же	H_3PO_3, $C_6H_5CHN_2$	Эфир, 0 °C	84	Т. пл, 17 °C	—	—	*117*
»	»	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, $C_6H_5CH_2OH$	Бензол, 20 °C, 12 *ч*, 2,6-лутидин	61 (выделен в виде $(C_6H_5CH_2O)_2P(O)NH_2$	—	—	—	*129*, *130*
$C_{14}H_{15}O_3P$	Ди-(*о*-толил)-фосфит (*о*-$CH_3C_6H_4O)_2PHO$	(*о*-$CH_3C_6H_4O)_3P$, H_3PO_3	130 °C, 5 *ч*	98	100/0,005	1,5495 (25 °C)	1,1829 (d_{25}^{25})	*22*, *85*, *290*
»	То же	(*о*-$CH_3C_6H_4O)_3P$, CH_3COOH	150—170 °C, 2—3 *ч*	—	—	1,546	1,178	*24*
$C_{14}H_{15}O_3P$	Ди-(*м*-толил)-фосфит (*м*-$CH_3C_6H_4O)_2PHO$	(*м*-$CH_3C_6H_4O)_3P$, H_3PO_3	130 °C, 5 *ч*	88,6	90—100/0,005	1,5468 (25 °C)	1,1806 (d_{25}^{25})	*22*, *85*, *290*
»	То же	(*м*-$CH_3C_6H_4O)_3P$, CH_3COOH	150—170 °C, 2—3 *ч*	—	—	1,546	1,168	*24*
»	»	CH_3OPCl_2, *м*-$CH_3C_6H_4OH$	100 °C, 1 *ч*	~100	—	1,5471	—	*277*
»	Ди-(*п*-толил)-фосфит (*п*-$CH_3C_6H_4O)_2PHO$	(*п*-$CH_3C_6H_4O)_3P$, H_3PO_3	130 °C, 5 *ч*	98,6	110/0,005	1,5466 (25 °C)	1,1569 (d_{25}^{25})	*22*, *85*, *290*
»	То же	(*п*-$CH_3C_6H_4O)_3P$, CH_3COOH	150—170 °C, 2—3 *ч*	—	Т. пл. 30 °C	1,547	1,170	*24*
»	»	CH_3OPCl_2, *п*-$CH_3C_6H_4OH$	100 °C, 1 *ч*	~100	—	1,5468	—	*277*
$C_{14}H_{23}O_3P$	Изооктилфенилфосфит *изо*-$C_8H_{17}O(C_6H_5O)PHO$	$C_6H_5OPCl_2$, *изо*-$C_8H_{17}OH$	Прибавление $C_6H_5OPCl_2$ к спирту при 15—18 °C в токе сухого воздуха	70,0	155/0,5	1,4691	0,994	*284*
$C_{14}H_{31}O_3P$	Дигептилфосфит $(C_7H_{15}O)_2PHO$	PCl_3, $C_7H_{15}OH$	—	—	167—170/2	1,4382	0,9363	*238*
»	То же	То же	—	67,3	165—170/1	1,4362 (25 °C)	—	*286*
»	»	H_3PO_3, $C_7H_{15}OH$	Кипячение в *м*-ксилоле до прекращения отгонки воды в присутствии H_2SO_4 или CH_3COOK	77	162—163/1	1,4364	0,9341	*271*

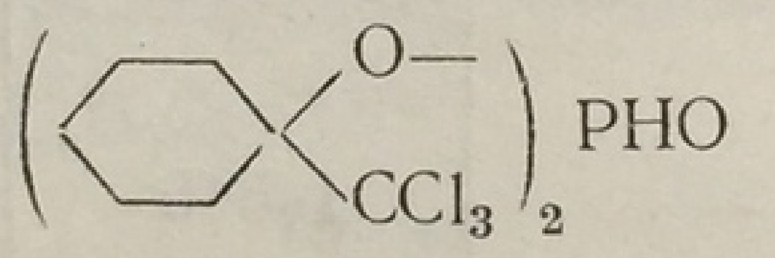
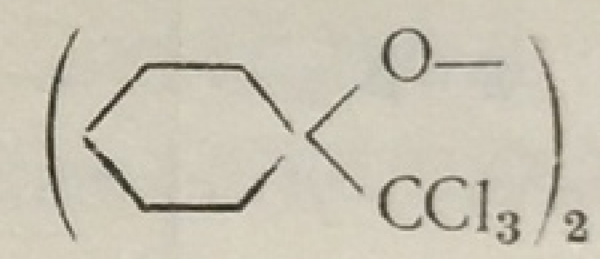
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
C_{14}		
$C_{14}H_{15}O_3P$	Дибензилфосфит $(C_6H_5CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $C_6H_5CH_2OH$
»	То же	H_3PO_3, $C_6H_5CHN_2$
»	»	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, $C_6H_5CH_2OH$
$C_{14}H_{15}O_3P$	Ди-(*о*-толил)-фосфит (*о*-$CH_3C_6H_4O$)$_2$PHO	(*о*-$CH_3C_6H_4O$)$_3$P, H_3PO_3
»	То же	(*о*-$CH_3C_6H_4O$)$_3$P, CH_3COOH
$C_{14}H_{15}O_3P$	Ди-(*м*-толил)-фосфит (*м*-$CH_3C_6H_4O$)$_2$PHO	(*м*-$CH_3C_6H_4O$)$_3$P, H_3PO_3
»	То же	(*м*-$CH_3C_6H_4O$)$_3$P, CH_3COOH
»	»	CH_3OPCl_2, *м*-$CH_3C_6H_4OH$
»	Ди-(*п*-толил)-фосфит (*п*-$CH_3C_6H_4O$)$_2$PHO	(*п*-$CH_3C_6H_4O$)$_3$P, H_3PO_3
»	То же	(*п*-$CH_3C_6H_4O$)$_3$P, CH_3COOH
»	»	CH_3OPCl_2, *п*-$CH_3C_6H_4OH$
$C_{14}H_{23}O_3P$	Изооктилфенилфосфит *изо*-$C_8H_{17}O(C_6H_5O)PHO$	$C_6H_5OPCl_2$, *изо*-$C_8H_{17}OH$
$C_{14}H_{31}O_3P$	Дигептилфосфит $(C_7H_{15}O)_2PHO$	PCl_3, $C_7H_{15}OH$
»	То же	То же
»	»	H_3PO_3, $C_7H_{15}OH$

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Бензол, прибавление к 1 *моль* PCl_3, 2 *моль* $C_6H_5CH_2OH$ и 2 *моль* $(CH_3)_2NC_6H_5$ и затем еще 1 *моль* $C_6H_5CH_2OH$	57	110—120/10^{-3} Т. пл. 0—5 °С	1,552 (18 °С)	—	*66, 67, 117*
Эфир, 0 °С	84	Т. пл, 17 °С	—	—	*117*
Бензол, 20 °С, 12 *ч*, 2,6-лутидин	61 (выделен в виде $(C_6H_5CH_2O)_2P(O)NH_2$	—	—	—	*129, 130*
130 °С, 5 *ч*	98	100/0,005	1,5495 (25 °С)	1,1829 (d_{25}^{25})	*22, 85, 290*
150—170 °С, 2—3 *ч*	—	—	1,546	1,178	*24*
130 °С, 5 *ч*	88,6	90—100/0,005	1,5468 (25 °С)	1,1806 (d_{25}^{25})	*22, 85, 290*
150—170 °С, 2—3 *ч*	—	—	1,546	1,168	*24*
100 °С, 1 *ч*	~100	—	1,5471	—	*277*
130 °С, 5 *ч*	98,6	110/0,005	1,5466 (25 °С)	1,1569 (d_{25}^{25})	*22, 85, 290*
150—170 °С, 2—3 *ч*	—	Т. пл. 30 °С	1,547	1,170	*24*
100 °С, 1 *ч*	~100	—	1,5468	—	*277*
Прибавление $C_6H_5OPCl_2$ к спирту при 15—18 °С в токе сухого воздуха	70,0	155/0,5	1,4691	0,994	*284*
—	—	167—170/2	1,4382	0,9363	*238*
—	67,3	165—170/1	1,4362 (25 °С)	—	*286*
Кипячение в *м*-ксилоле до прекращения отгонки воды в присутствии H_2SO_4 или CH_3COOK	77	162—163/1	1,4364	0,9341	*271*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{14}H_{13}O_3Cl_2P$	Ди-(*n*-хлорбензил)-фосфит $(n\text{-}ClC_6H_4CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $n\text{-}ClC_6H_4CH_2OH$	Бензол, 8—10 °С, реакция 1 *моль* PCl_3 с ~2 *моль* спирта в присутствии $(CH_3)_2NC_6H_5$, обработка водой	65	Т. пл. 75 °С	—	—	*113*
$C_{14}H_{13}O_3Br_2P$	Ди-(*n*-бромбензил)-фосфит $(n\text{-}BrC_6H_4CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $n\text{-}BrC_6H_4CH_2OH$	То же	72,9	Т. пл. 93—94 °С	—	—	*113*
$C_{14}H_{13}O_7N_2P$	Ди-(*n*-нитробензил)-фосфит $(n\text{-}O_2NC_6H_4CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $n\text{-}O_2NC_6H_4CH_2OH$	Бензол, прибавление к 1 *моль* PCl_3 2 *моль* спирта и 2 *моль* $(CH_3)_2NC_6H_5$ и затем еще 1 *моль* спирта	62	Т. пл. 75 °С	—	—	*68*
$C_{14}H_{14}O_5NP$	Бензил-*n*-нитробензилфосфит $C_6H_5CH_2O(n\text{-}O_2NC_6H_4CH_2O)PHO$	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, $n\text{-}O_2NC_6H_4CH_2OH$	Бензол, 20 °С, 12 *ч*, 2,6-лутидин	54 (по фосфату)	—	—	—	*129*
$C_{14}H_{21}O_3Cl_6P$	Ди-(α-трихлорметилциклогексил)-фосфит 		Без растворителя, охлаждение	100	Т. пл. 137—139 °С	—	—	*108*
$C_{14}H_{35}O_3PSi_2$	Ди-(метилдипропилсилил)-фосфит $[CH_3(C_3H_7)_2SiO]_2PHO$	H_3PO_3, $CH_3(C_3H_7)_2SiOCH_3$	Нагревание с отгонкой CH_3OH	50	185—186/17	1,4385	0,9373	*142*
C_{16}								
$C_{16}H_{19}O_3P$	Ди-(*n*-метилбензил)-фосфит $(n\text{-}CH_3C_6H_4CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $n\text{-}CH_3C_6H_4CH_2OH$	Бензол, 8—10 °С, реакция 1 *моль* PCl_3 с ~2 *моль* спирта в присутствии $(CH_3)_2NC_6H_5$, обработка водой	62	Т. пл. 62 °С	—	—	*113*
$C_{16}H_{19}O_3P$	Ди-(2-фенилэтил)-фосфит $(C_6H_5CH_2CH_2O)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_6H_5CH_2CH_2OH$	Нагревание в присутствии H_3PO_4 с отгонкой C_2H_5OH	—	183,5—185,5/0,05	1,5465	1,1333 (d_0^{20})	*123*
»	То же	$(C_6H_5CH_2CH_2O)_3P$, HCl (газ)	—10 °С	95,6	147/0,05	1,5429 (26 °С)	—	*17*
$C_{16}H_{27}O_{11}P$	Бис-(1,2-дикарбэтоксиэтил)-фосфит $[C_2H_5OOCCH_2(C_2H_5OOC)CHO]_2PHO$	$[C_2H_5OOCCH_2(C_2H_5OOC)CHO]_3P$, HCl (газ)	Эфир, —10 °С, 8 *ч*	—	—	—	—	*7*
$C_{16}H_{35}O_3P$	Диоктилфосфит $(C_8H_{17}O)_2PHO$	PCl_3, $C_8H_{17}OH$	Без растворителя, охлаждение	—	185—187/2	1,4422	0,9286	*62, 238*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{14}H_{13}O_3Cl_2P$	Ди-(*п*-хлорбензил)-фосфит $(n\text{-}ClC_6H_4CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $n\text{-}ClC_6H_4CH_2OH$
$C_{14}H_{13}O_3Br_2P$	Ди-(*п*-бромбензил)-фосфит $(n\text{-}BrC_6H_4CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $n\text{-}BrC_6H_4CH_2OH$
$C_{14}H_{13}O_7N_2P$	Ди-(*п*-нитробензил)-фосфит $(n\text{-}O_2NC_6H_4CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $n\text{-}O_2NC_6H_4CH_2OH$
$C_{14}H_{14}O_5NP$	Бензил-*п*-нитробензилфосфит $C_6H_5CH_2O(n\text{-}O_2NC_6H_4CH_2O)PHO$	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, $n\text{-}O_2NC_6H_4CH_2OH$
$C_{14}H_{21}O_3Cl_6P$	Ди-(α-трихлорметилциклогексил)-фосфит 	 PCl, H_2O
$C_{14}H_{35}O_3PSi_2$	Ди-(метилдипропилсилил)-фосфит $[CH_3(C_3H_7)_2SiO]_2PHO$	H_3PO_3, $CH_3(C_3H_7)_2SiOCH_3$
C_{16}		
$C_{16}H_{19}O_3P$	Ди-(*п*-метилбензил)-фосфит $(n\text{-}CH_3C_6H_4CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $n\text{-}CH_3C_6H_4CH_2OH$
$C_{16}H_{19}O_3P$	Ди-(2-фенилэтил)-фосфит $(C_6H_5CH_2CH_2O)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_6H_5CH_2CH_2OH$
»	То же	$(C_6H_5CH_2CH_2O)_3P$, HCl (газ)
$C_{16}H_{27}O_{11}P$	Бис-(1,2-дикарбэтоксиэтил)-фосфит $[C_2H_5OOCCH_2(C_2H_5OOC)CHO]_2PHO$	$[C_2H_5OOCCH_2(C_2H_5OOC)CHO]_3P$, HCl (газ)
$C_{16}H_{35}O_3P$	Диоктилфосфит $(C_8H_{17}O)_2PHO$	PCl_3, $C_8H_{17}OH$

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Бензол, 8—10 °С, реакция 1 *моль* PCl_3 с ~2 *моль* спирта в присутствии $(CH_3)_2NC_6H_5$, обработка водой	65	Т. пл. 75 °С	—	—	*113*
То же	72,9	Т. пл. 93—94 °С	—	—	*113*
Бензол, прибавление к 1 *моль* PCl_3 2 *моль* спирта и 2 *моль* $(CH_3)_2NC_6H_5$ и затем еще 1 *моль* спирта	62	Т. пл. 75 °С	—	—	*68*
Бензол, 20 °С, 12 *ч*, 2,6-лутидин	54 (по фосфату)	—	—	—	*129*
Без растворителя, охлаждение	100	Т. пл. 137—139 °С	—	—	*108*
Нагревание с отгонкой CH_3OH	50	185—186/17	1,4385	0,9373	*142*
Бензол, 8—10 °С, реакция 1 *моль* PCl_3 с ~2 *моль* спирта в присутствии $(CH_3)_2NC_6H_5$, обработка водой	62	Т. пл. 62 °С	—	—	*113*
Нагревание в присутствии H_3PO_4 с отгонкой C_2H_5OH	—	183,5—185,5/0,05	1,5465	1,1333 (d_0^{20})	*123*
—10 °С	95,6	147/0,05	1,5429 (26 °С)	—	*17*
Эфир, —10 °С, 8 *ч*	—	—	—	—	*7*
Без растворителя, охлаждение	—	185—187/2	1,4422	0,9286	*62, 238*

Продолжение

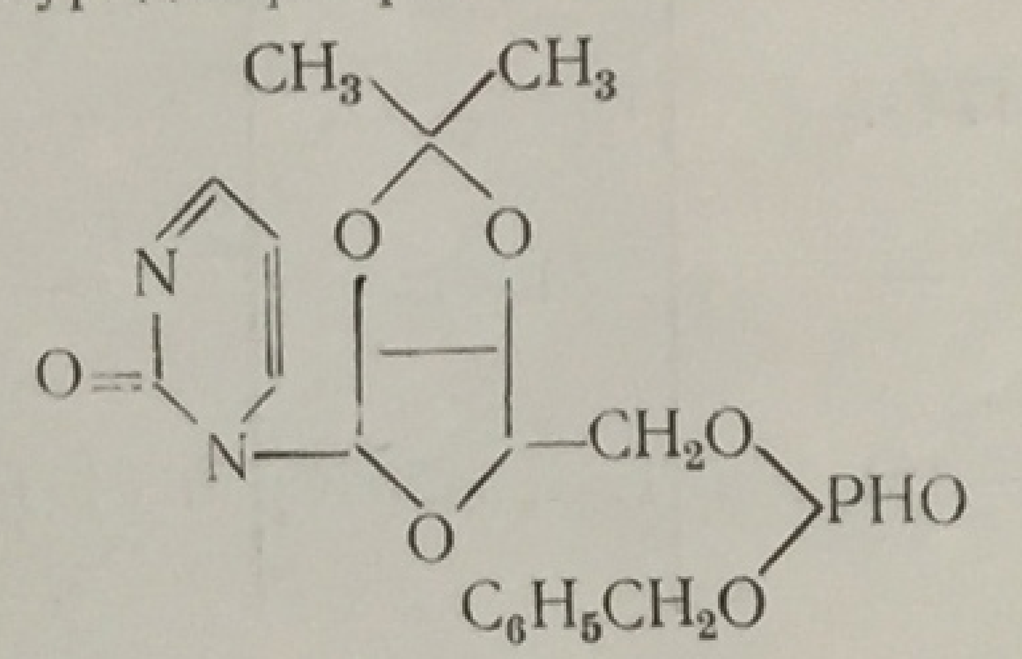
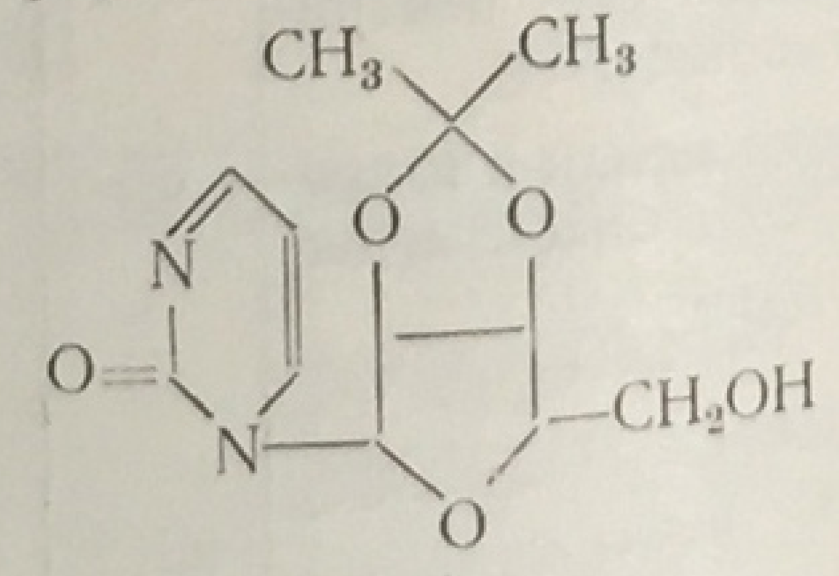
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{16}H_{35}O_3P$	Диоктилфосфит $(C_8H_{17}O)_2PHO$	PCl_3, $C_8H_{17}OH$	—	72,0	175—180/1	1,4402 (25 °C)	—	*286*
»	То же	То же	Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 с $C_8H_{17}OH$ (безводным или водным) при 30—100 °C	90,5	—	—	—	*81*
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_8H_{17}OH$	Нагревание в присутствии H_3PO_4 с отгонкой C_2H_5OH	—	191—192/4,5	1,4410	0,9263 (d_0^{20})	*123*
»	»	То же	150 °C, 1—2 *ч*	95	—	—	—	*237*
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, $C_8H_{17}OH$	~100 °C, 6 *ч*	91	186—188/2	1,4420	0,9285	*277*
$C_{16}H_{35}O_3P$	(+)-Ди-(β-октил)-фосфит $(+)\text{-}[C_6H_{13}(CH_3)CHO]_2PHO$	PCl_3, $(+)\text{-}C_6H_{13}(CH_3)CHOH$	Без растворителя, обработка водой	58	135—138/2	1,4370 (19 °C)	0,9177 (d_4^{18})	*8, 226*
»	То же	То же	Эфир, пиридин, охлаждение, обработка льдом	—	116—118/<0,1	1,4379 (19 °C)	0,9218 (d_4^{15})	*69*
»	(—)-Ди-(β-октил)-фосфит $(-)\text{-}[C_6H_{13}(CH_3)CHO]_2PHO$	PCl_3, $(-)\text{-}C_6H_{13}(CH_3)CHOH$	Эфир, пиридин, 0 °C	—	142—144/2	1,4391 (21 °C)	0,9133 (d_4^{21})	*8*
»	То же	$(-)\text{-}[C_6H_{13}(CH_3)CHO]_3P$, HCl (газ)	0—5 °C, обработка водой	—	134—136/2	1,4376 (23 °C)	0,9177 (d_4^{21})	*8*
»	Ди-(2-этилгексил)-фосфит $[C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2O]_2PHO$	PCl_3, $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH$	Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 со спиртом (безводным или водным) при 30—100 °C	85	—	—	—	*81*
»	То же	То же	—	62,0	160—165/1	1,4372 (25 °C)	—	*286*
»	»	»	Гексан, 10 °C, непрерывное удаление нижнего слоя $(RO)_2PHO$ с последующей его нейтрализацией NH_3	—	350	—	—	*63*
»	»	H_3PO_3, $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH$	16 *ч* кипячения в толуоле с отгонкой воды	56	174/7	—	—	*114, 115*
»	»	$(ClCH_2CH_2O)_2PHO$, $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH$	20—100 °C	—	—	1,4425	—	*126*
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH$	100 °C, 1 *ч*	93,2	148—151/1	1,4430 (25 °C)	0,940 (d_{25}^{25})	*22*

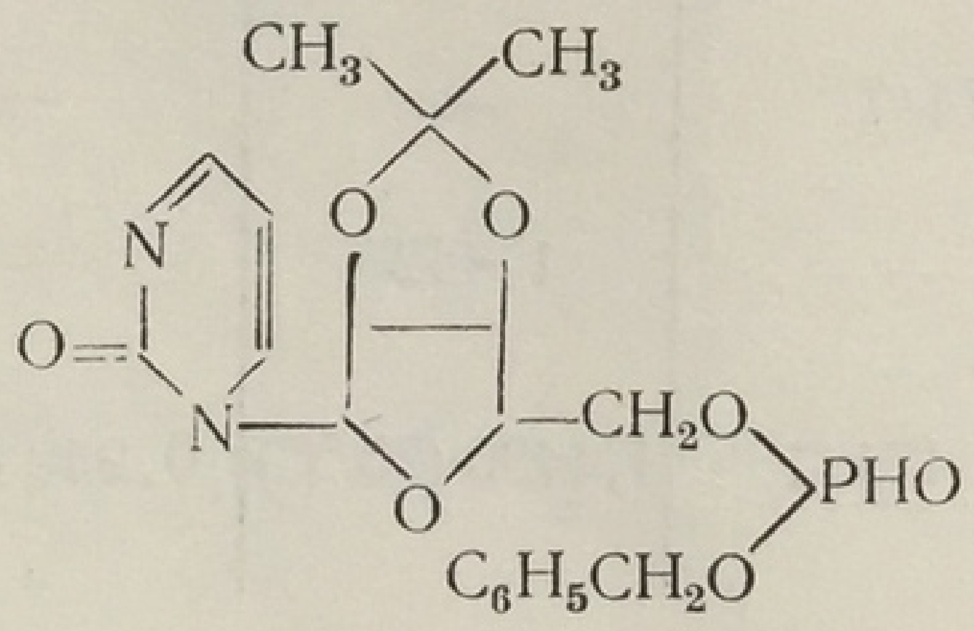
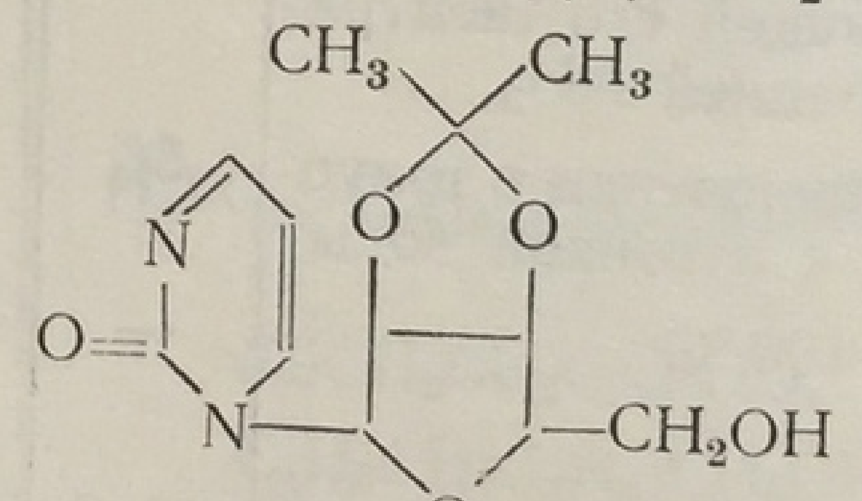
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{16}H_{35}O_3P$	Диоктилфосфит $(C_8H_{17}O)_2PHO$	PCl_3, $C_8H_{17}OH$
»	То же	То же
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_8H_{17}OH$
»	»	То же
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, $C_8H_{17}OH$
$C_{16}H_{35}O_3P$	(+)-Ди-(β-октил)-фосфит $(+)$-$[C_6H_{13}(CH_3)CHO]_2PHO$	PCl_3, $(+)$-$C_6H_{13}(CH_3)CHOH$
»	То же	То же
»	(—)-Ди-(β-октил)-фосфит $(-)$-$[C_6H_{13}(CH_3)CHO]_2PHO$	PCl_3, $(-)$-$C_6H_{13}(CH_3)CHOH$
»	**То же**	$(-)$-$[C_6H_{13}(CH_3)CHO]_3P$, HCl (газ)
»	Ди-(2-этилгексил)-фосфит $[C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2O]_2PHO$	PCl_3, $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH$
»	То же	То же
»	»	»
»	»	H_3PO_3, $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH$
»	»	$(ClCH_2CH_2O)_2PHO$, $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH$
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH$

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
—	72,0	175—180/1	1,4402 (25 °С)	—	*286*
Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 с $C_8H_{17}OH$ (безводным или водным) при 30—100 °С	90,5	—	—	—	*81*
Нагревание в присутствии H_3PO_4 с отгонкой C_2H_5OH	—	191—192/4,5	1,4410	0,9263 (d_0^{20})	*123*
150 °С, 1—2 *ч*	95	—	—	—	*237*
~100 °С, 6 *ч*	91	186—188/2	1,4420	0,9285	*277*
Без растворителя, обработка водой	58	135—138/2	1,4370 (19 °С)	0,9177 (d_4^{18})	*8, 226*
Эфир, пиридин, охлаждение, обработка льдом	—	116—118/<0,1	1,4379 (19 °С)	0,9218 (d_4^{15})	*69*
Эфир, пиридин, 0 °С	—	142—144/2	1,4391 (21 °С)	0,9133 (d_4^{21})	*8*
0—5 °С, обработка водой	—	134—136/2	1,4376 (23 °С)	0,9177 (d_4^{21})	*8*
Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 со спиртом (безводным или водным) при 30—100 °С	85	—	—	—	*81*
—	62,0	160—165/1	1,4372 (25 °С)	—	*286*
Гексан, 10 °С, непрерывное удаление нижнего слоя $(RO)_2PHO$ с последующей его нейтрализацией NH_3	—	350	—	—	*63*
16 *ч* кипячения в толуоле с отгонкой воды	56	174/7	—	—	*114, 115*
20—100 °С	—	—	1,4425	—	*126*
100 °С, 1 *ч*	93,2	148—151/1	1,4430 (25 °С)	0,940 (d_{25}^{25})	*22*

Продолжение

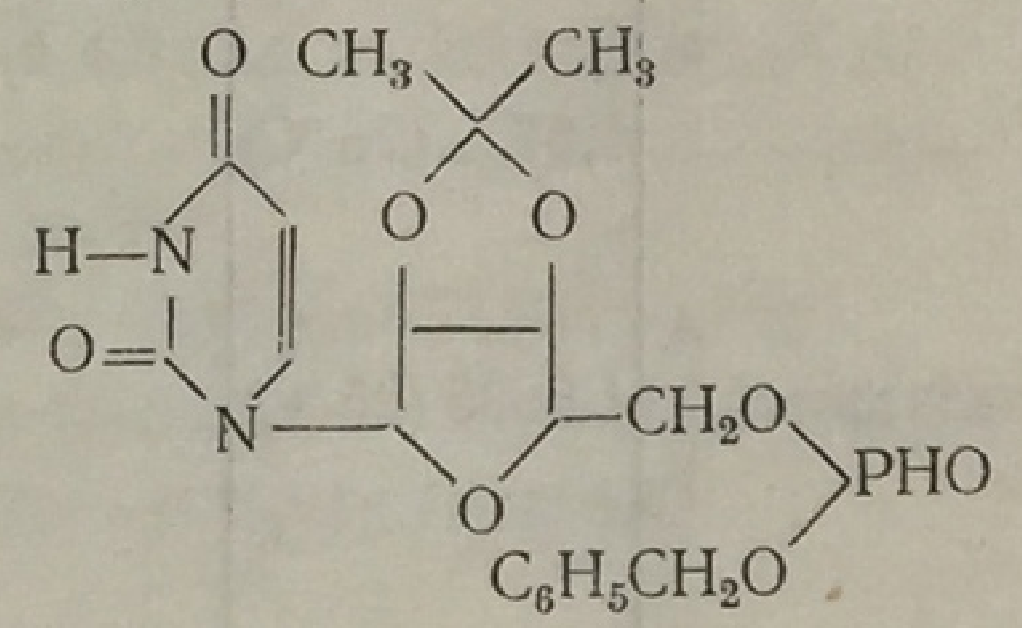
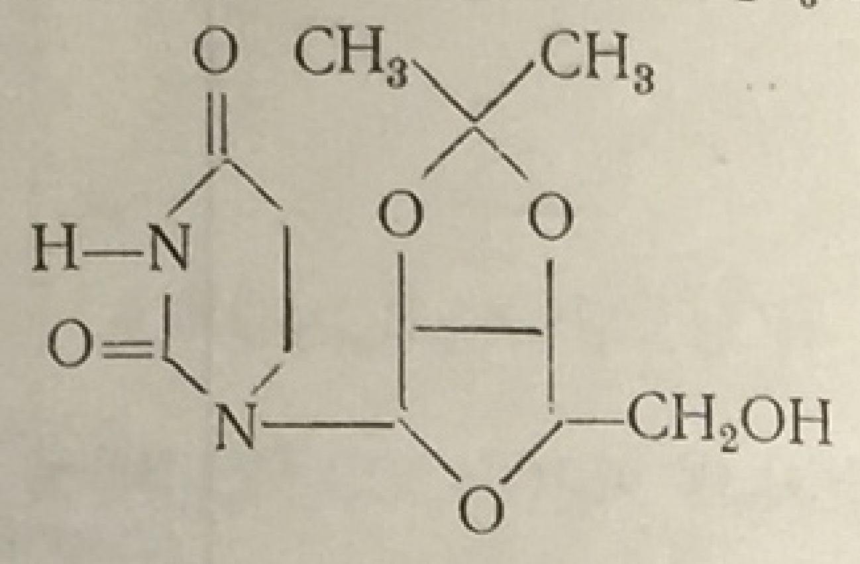
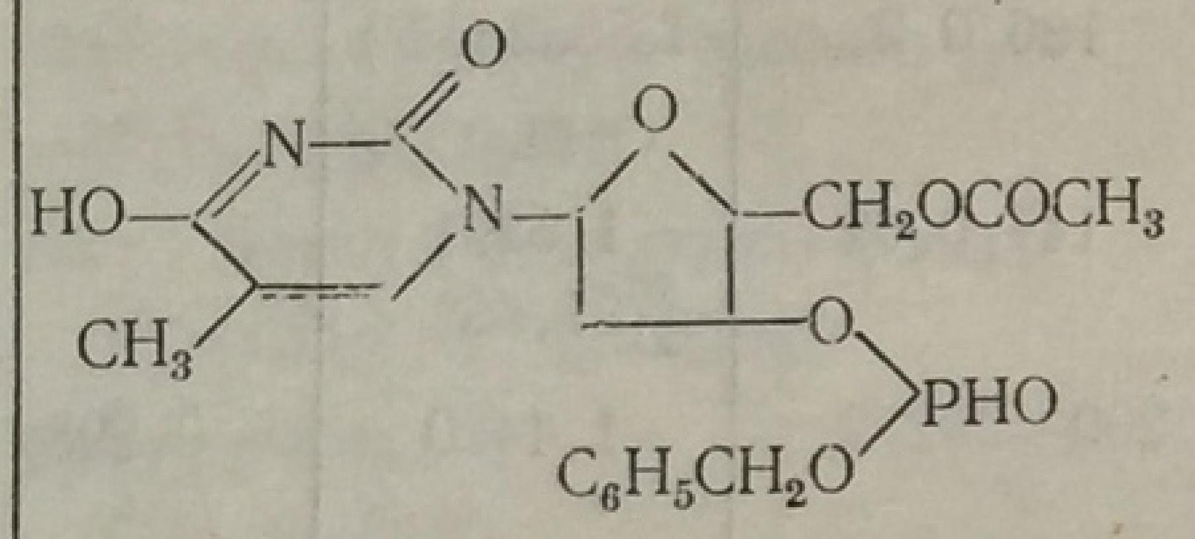
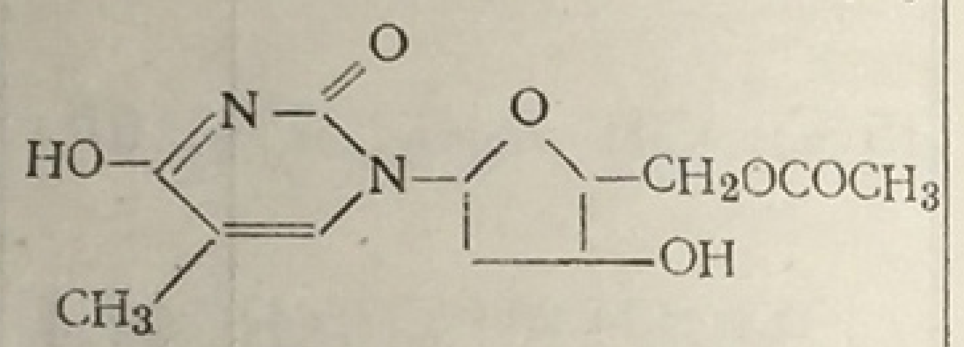
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{16}H_{13}O_5Cl_6P$	Ди-[2-(2′,4′,5′-трихлорфенокси)-этил]-фосфит $(2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OCH_2CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OCH_2CH_2OH$	—	—	—	1,5907 (26 °C)	—	*239*
$C_{16}H_{15}O_5Cl_4P$	Ди-[2-(2′,4′-дихлорфенокси)-этил]-фосфит $(2,4\text{-}Cl_2C_6H_3OCH_2CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $2,4\text{-}Cl_2C_6H_3OCH_2CH_2OH$	—	—	—	1,5738 (26 °C)	—	*239*
$C_{16}H_{17}O_3Cl_2P$	Ди-(1-фенил-2-хлорэтил)-фосфит $[C_6H_5(CH_2Cl)CHO]_2PHO$	$[C_6H_5(CH_2Cl)CHO]_3P$, H_3PO_3	80 °C, 2 *ч*	100% (сырой продукт)	Разлагается	1,5625 (25 °C)	—	*22*
C_{18}								
$C_{18}H_{23}O_3P$	Ди-(3-фенилпропил)-фосфит $[C_6H_5(CH_2)_3O]_2PHO$	$[C_6H_5(CH_2)_3O]_3P$, HCl (газ)	15 °C	91	186/0,2	1,5382 (14°)	—	*17*
»	Ди-(1-метил-2-фенилэтил)-фосфит $[C_6H_5CH_2CH(CH_3)O]_2PHO$	$[C_6H_5CH_2CH(CH_3)O]_3P$, HCl (газ)	—	92,4	147/0,02	1,5291 α_D^{20} 21,68°	—	*17*
$C_{18}H_{39}O_3P$	Динонилфосфит $(C_9H_{19}O)_2PHO$	PCl_3, $C_9H_{19}OH$	Четыреххлористый углерод, 70 °C, ток воздуха, 1 *ч* при 70 °C	83,2	200—202/2	1,4420	0,8982	*62*
»	То же	То же	—	69,6	188—192/1	1,4438 (25 °C)	—	*286*
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_9H_{19}OH$	Нагревание в присутствии H_3PO_4 с отгонкой C_2H_5OH	—	174,5—175,5/0,04	1,4458	0,9212 (d_0^{20})	*123*
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, $C_9H_{19}OH$	~100 °C, 6 *ч*	96	200—201/2	1,4435	0,9265	*277*
»	»	H_3PO_3, $C_9H_{19}OH$	Кипячение в толуоле в присутствии H_2SO_4 или CH_3COOK до прекращения отгонки воды	85	200—202/2	1,4418	0,9265	*271*
C_{19}								
$C_{19}H_{23}O_7N_2P$	Бензил-2′,3′-изопропилиден-6-дезоксиуридинфосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$ 	Бензол-ацетонитрил 20 °C, 30 *мин*, 2,4,6-коллидин, $(C_2H_5)_3N$	—	—	—	—	*136*

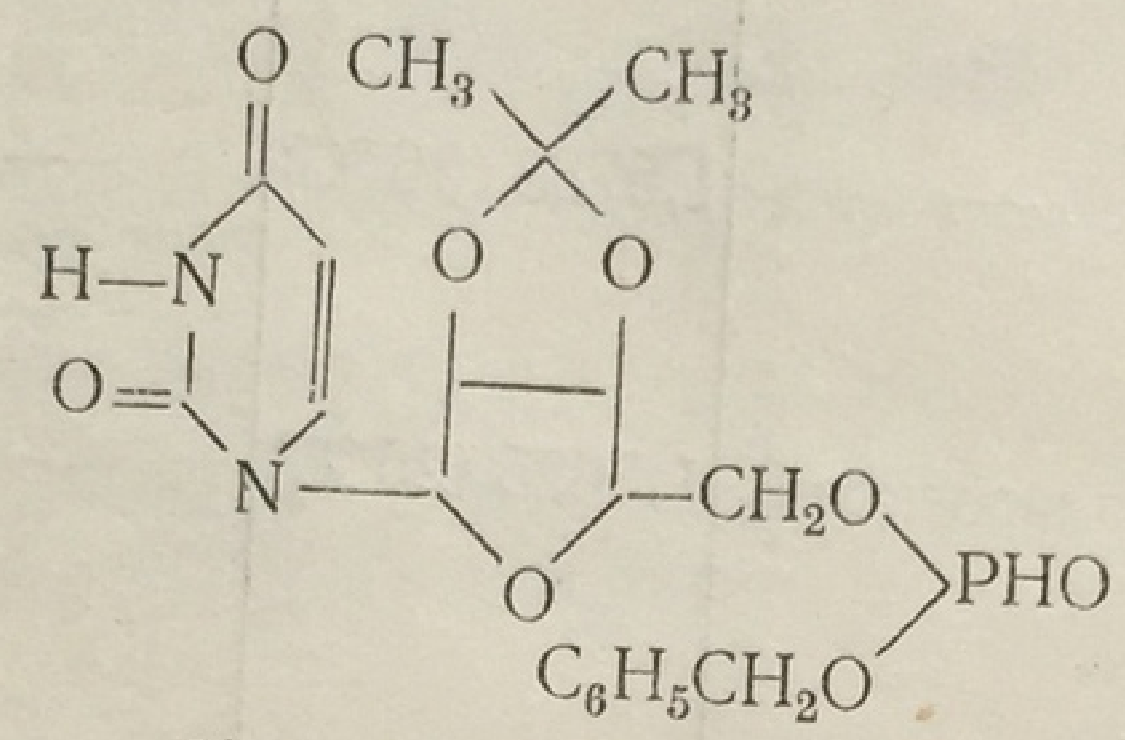
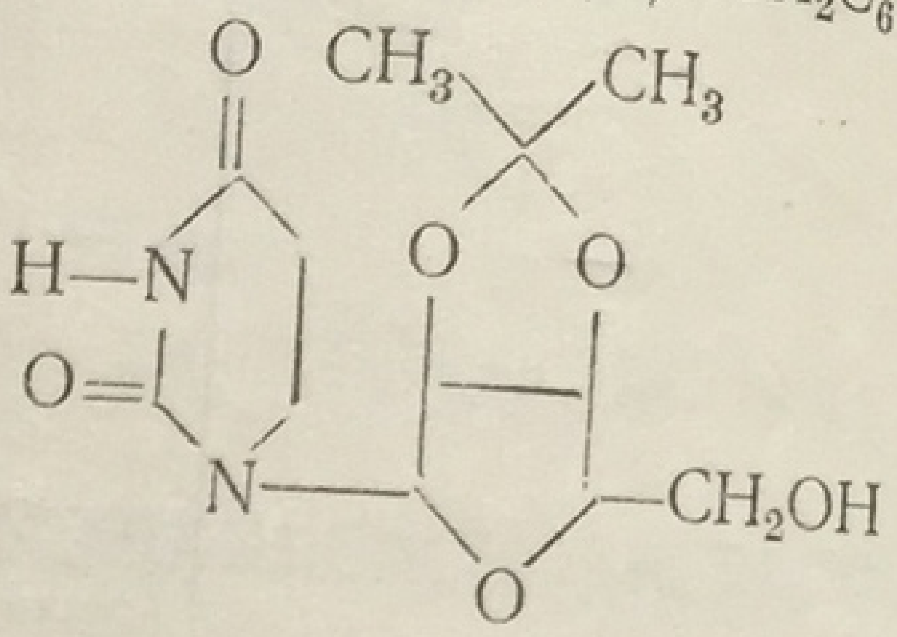
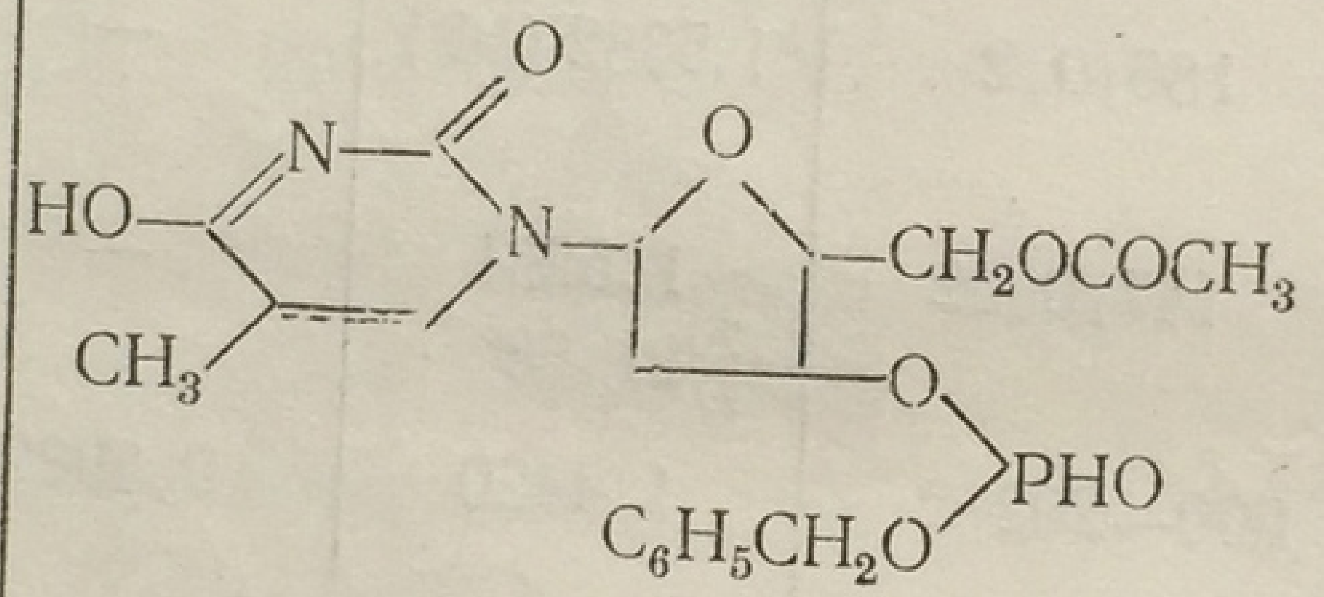
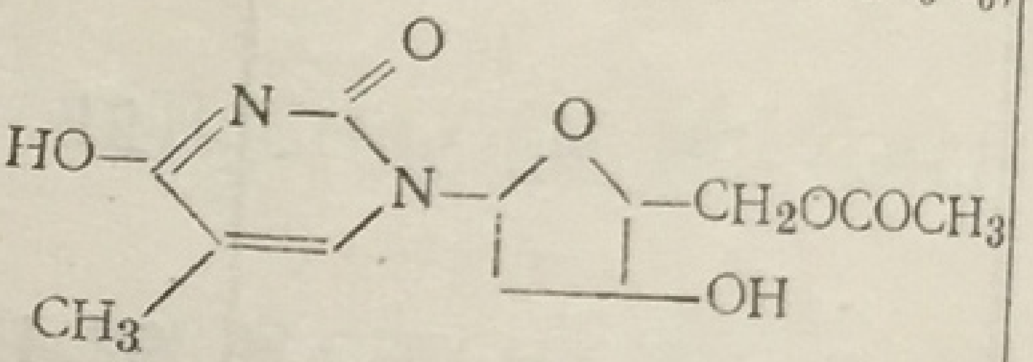
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{16}H_{13}O_5Cl_6P$	Ди-[2-(2′,4′,5′-трихлорфенокси)-этил]-фосфит $(2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OCH_2CH_2O)_2PHO$	$PCl_3, 2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OCH_2CH_2OH$
$C_{16}H_{15}O_5Cl_4P$	Ди-[2-(2′,4′-дихлорфенокси)-этил]-фосфит $(2,4\text{-}Cl_2C_6H_3OCH_2CH_2O)_2PHO$	PCl_3, $2,4\text{-}Cl_2C_6H_3OCH_2CH_2OH$
$C_{16}H_{17}O_3Cl_2P$	Ди-(1-фенил-2-хлорэтил)-фосфит $[C_6H_5(CH_2Cl)CHO]_2PHO$	$[C_6H_5(CH_2Cl)CHO]_3P$, H_3PO_3
C_{18}		
$C_{18}H_{23}O_3P$	Ди-(3-фенилпропил)-фосфит $[C_6H_5(CH_2)_3O]_2PHO$	$[C_6H_5(CH_2)_3O]_3P$, HCl (газ)
»	Ди-(1-метил-2-фенилэтил)-фосфит $[C_6H_5CH_2CH(CH_3)O]_2PHO$	$[C_6H_5CH_2CH(CH_3)O]_3P$, HCl (газ)
$C_{18}H_{39}O_3P$	Динонилфосфит $(C_9H_{19}O)_2PHO$	PCl_3, $C_9H_{19}OH$
»	То же	То же
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_9H_{19}OH$
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, $C_9H_{19}OH$
»	»	H_3PO_3, $C_9H_{19}OH$
C_{19}		
$C_{19}H_{23}O_7N_2P$	Бензил-2′,3′-изопропилиден-6-дезоксиуридинфосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$ 

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
—	—	—	1,5907 (26 °С)	—	*239*
—	—	—	1,5738 (26 °С)	—	*239*
80 °С, 2 *ч*	100% (сырой продукт)	Разлагается	1,5625 (25 °С)	—	*22*
15 °С	91	186/0,2	1,5382 (14°)	—	*17*
—	92,4	147/0,02	1,5291 α_D^{20}21,68°	—	*17*
Четыреххлористый углерод, 70 °С, ток воздуха, 1 *ч* при 70 °С	83,2	200—202/2	1,4420	0,8982	*62*
—	69,6	188—192/1	1,4438 (25 °С)	—	*286*
Нагревание в присутствии H_3PO_4 с отгонкой C_2H_5OH	—	174,5—175,5/0,04	1,4458	0,9212 (d_0^{20})	*123*
~100 °С, 6 *ч*	96	200—201/2	1,4435	0,9265	*277*
Кипячение в толуоле в присутствии H_2SO_4 или CH_3COOK до прекращения отгонки воды	85	200—202/2	1,4418	0,9265	*271*
Бензол-ацетонитрил 20 °С, 30 *мин*, 2,4,6-коллидин, $(C_2H_5)_3N$	—	—	—	—	*136*

Продолжение

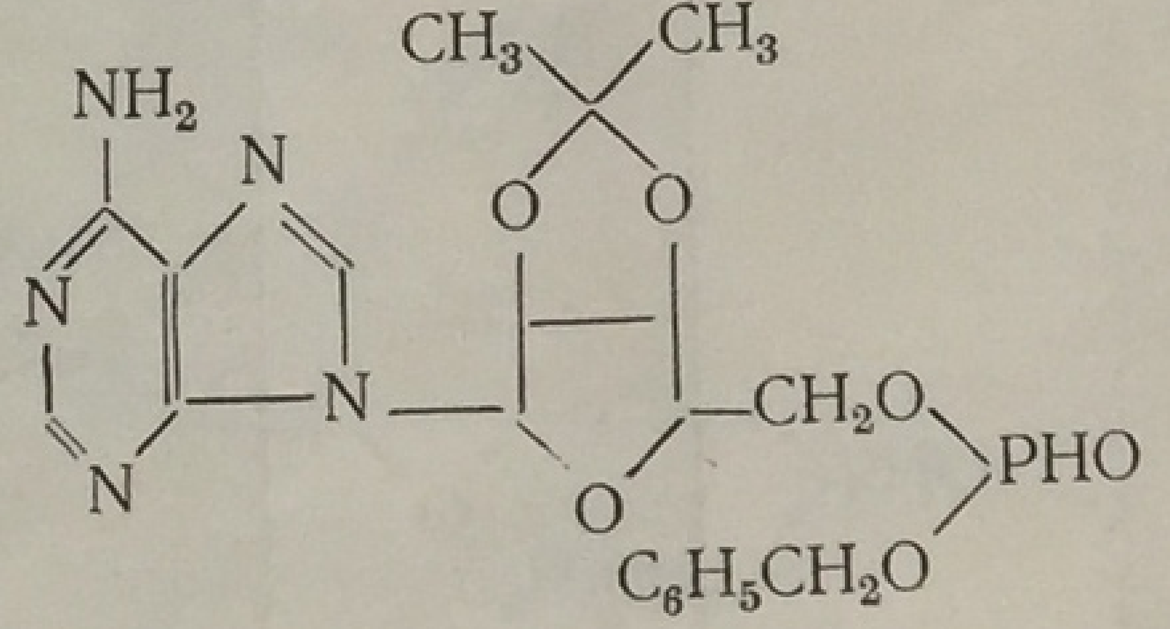
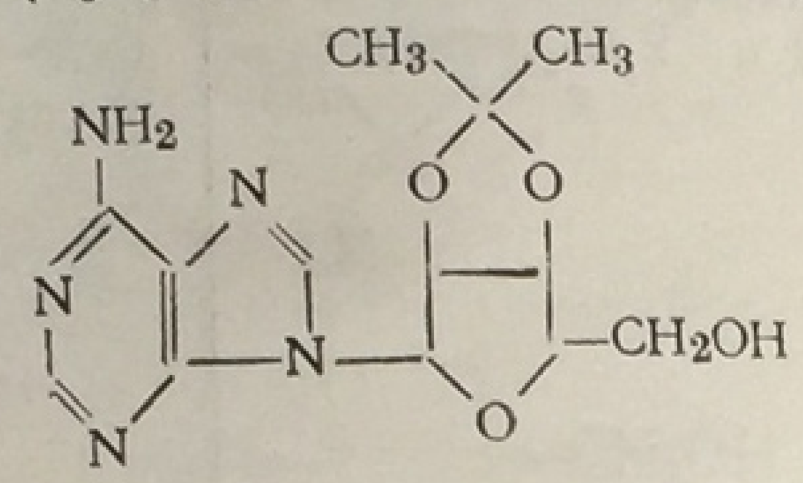
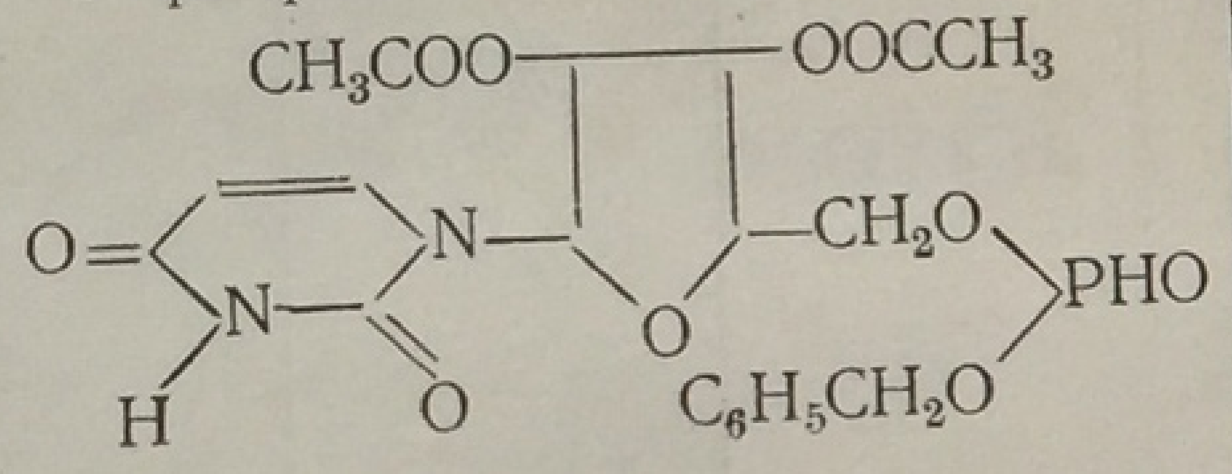
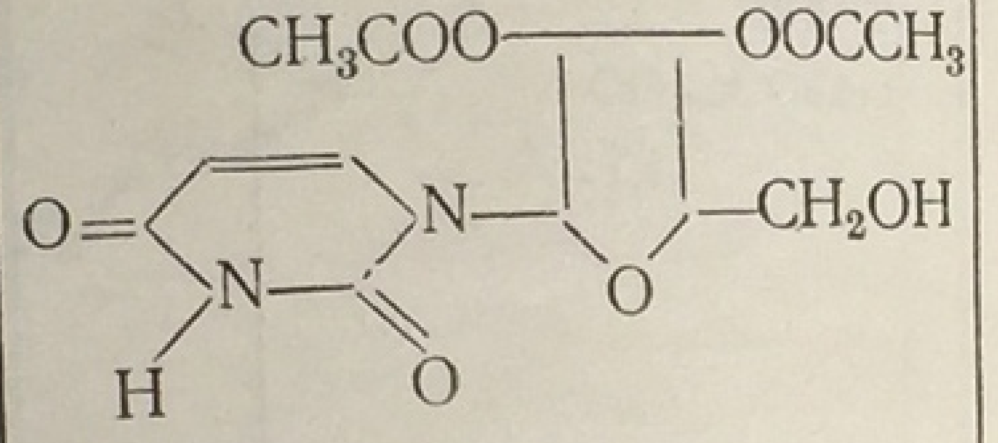
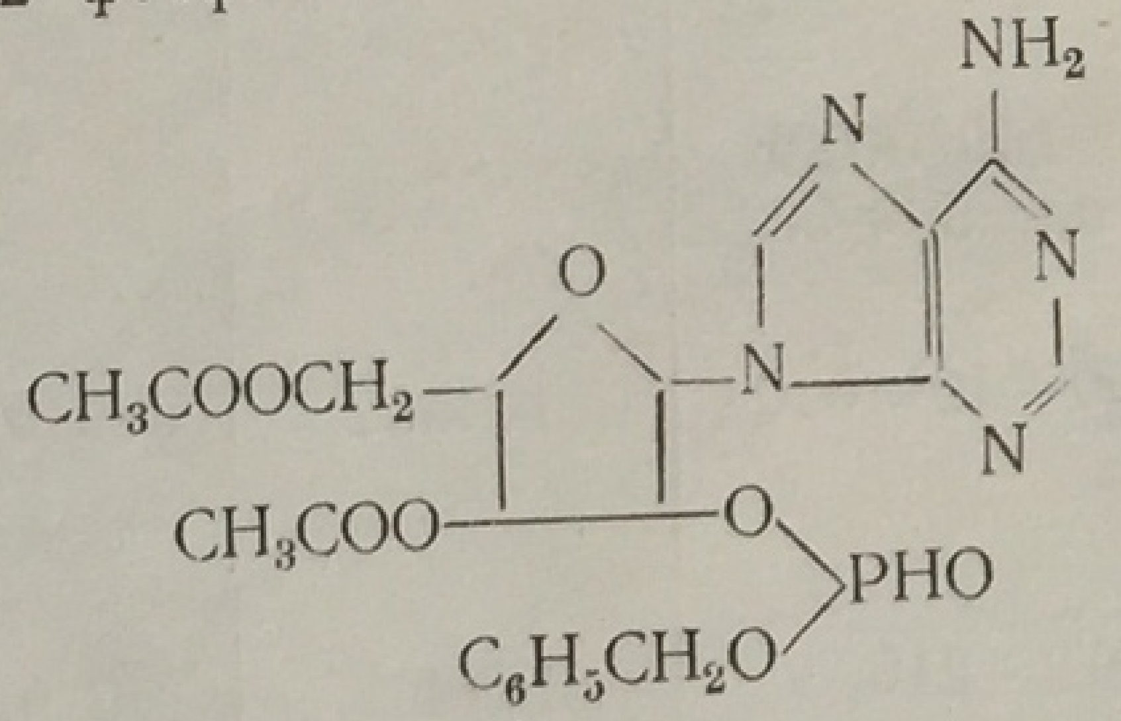
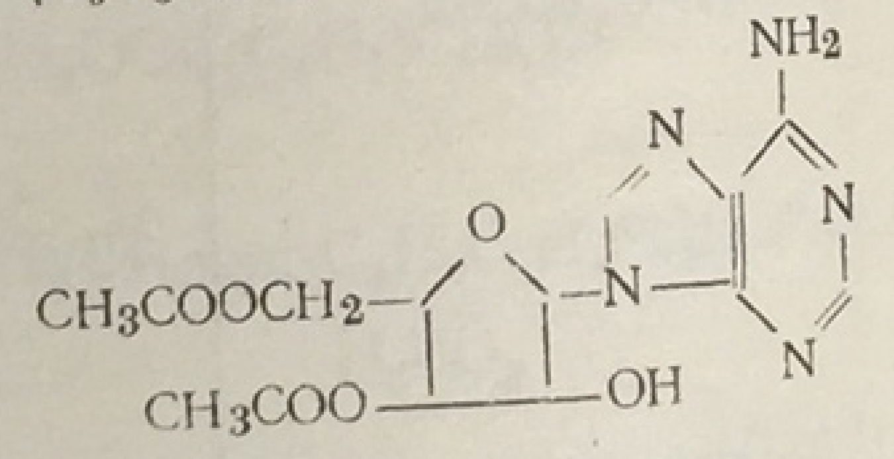
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{19}H_{23}O_8N_2P$	Бензил-2′,3′-изопропилиденуридин-5′-фосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, 	Ацетонитрил, 20 °C, 12 *ч*, 2,6-лутидин	83 (по фосфату)	—	—	—	*129—131*
$C_{19}H_{23}O_8N_2P$	Бензил-5′-О-ацетилтимидин-3′-фосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, 	Ацетонитрил, бензол, 20 °C, 12 *ч*, 2,6-лутидин	—	—	—	—	*134*
C_{20}								
$C_{20}H_{23}O_7P$	(—)-Ди-(α-карбэтоксибензил)-фосфит (—)-$[C_2H_5OOC(C_6H_5)CHO]_2PHO$	PCl_3 $C_2H_5OOC(C_6H_5)CHOH$	Без растворителя, обработка водой	50	—	1,5200	—	*8*
$C_{20}H_{27}O_3P$	Ди-(*n*-*трет*-бутилфенил)-фосфит (*n*-*трет*-$C_4H_9C_6H_4O)_2PHO$	(*n*-*трет*-$C_4H_9C_6H_4O)_3P$, H_3PO_3	130 °C, 5 *ч*	72,1	160/0,005 т. пл. 30—33 °C	—	—	*22, 85, 290*
$C_{20}H_{43}O_3P$	Дидецилфосфит $(C_{10}H_{21}O)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_{10}H_{21}OH$	Нагревание в присутствии H_3PO_4 с отгонкой C_2H_5OH	—	190—191/0,04	1,4502	0,9157 (d_0^{20})	*188*
»	То же	$(ClCH_2CH_2O)_2PHO$, $C_{10}H_{21}OH$	Отгонка $ClCH_2CH_2OH$, 140—150 °C, H_3PO_4	80	212—215/3	1,4491	0,9162	*276*
»	»	$(FCH_2CH_2O)_2PHO$ $C_{10}H_{21}OH$	Отгонка FCH_2CH_2OH, 120—130 °C, H_3PO_4	85	212—215/3	1,4495	0,9161	*276*
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, $C_{10}H_{21}OH$	~100 °C, 7 *ч*	92	201—202/1	1,4460	0,9187	*277*
»	»	PCl_3, $C_{10}H_{21}OH$	—	55,8	200—205/1	1,4460 (25 °C)	—	*286*

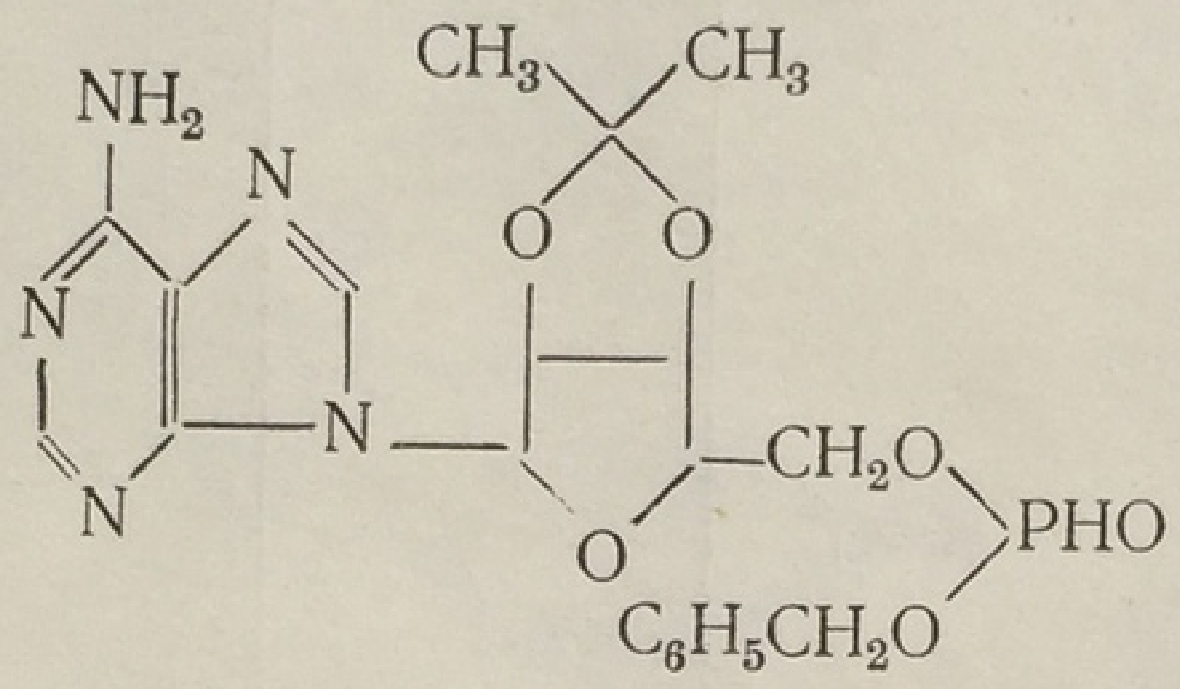
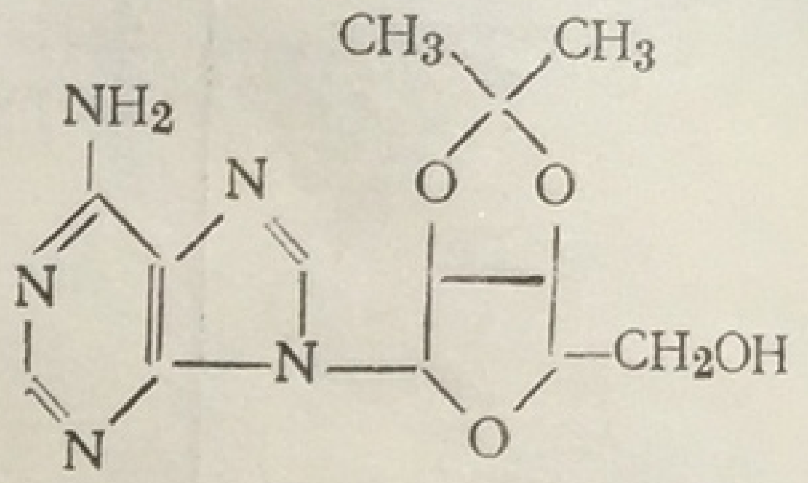
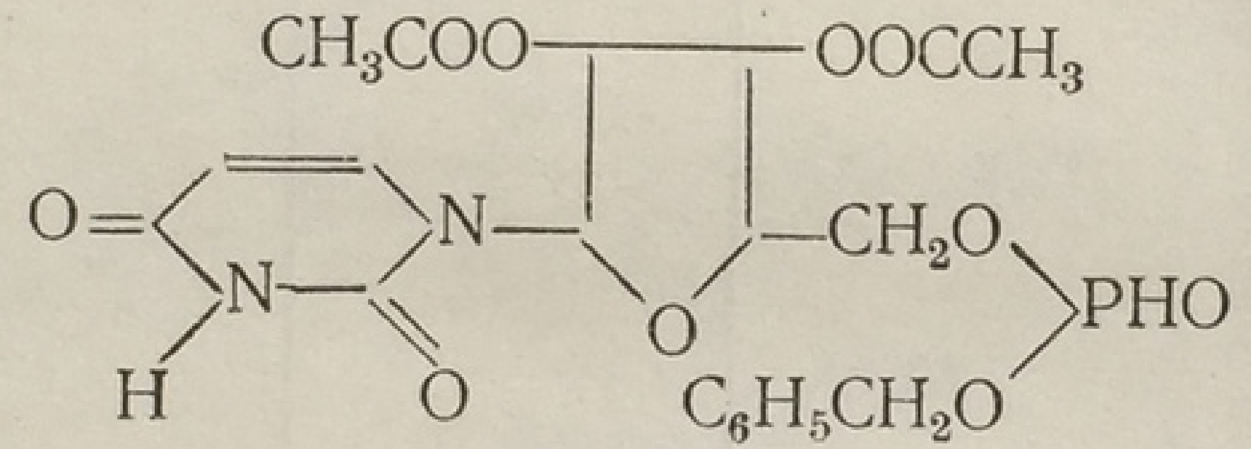
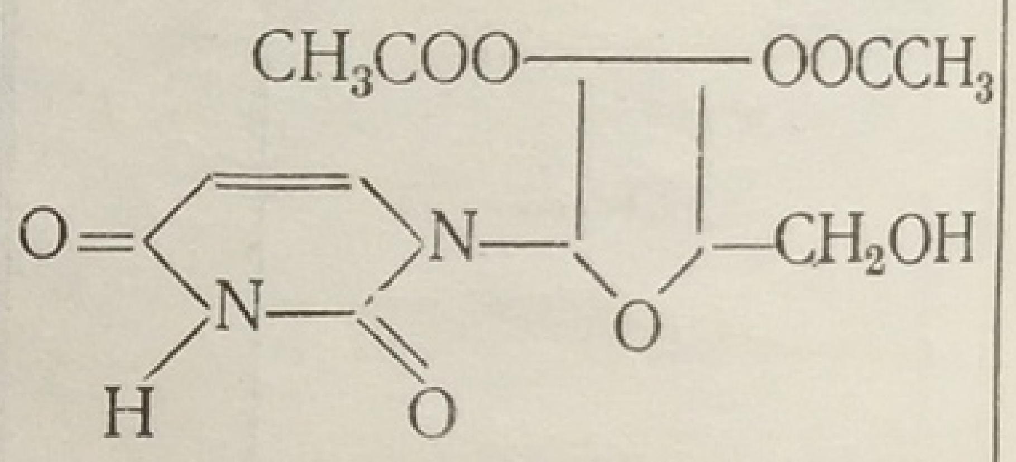
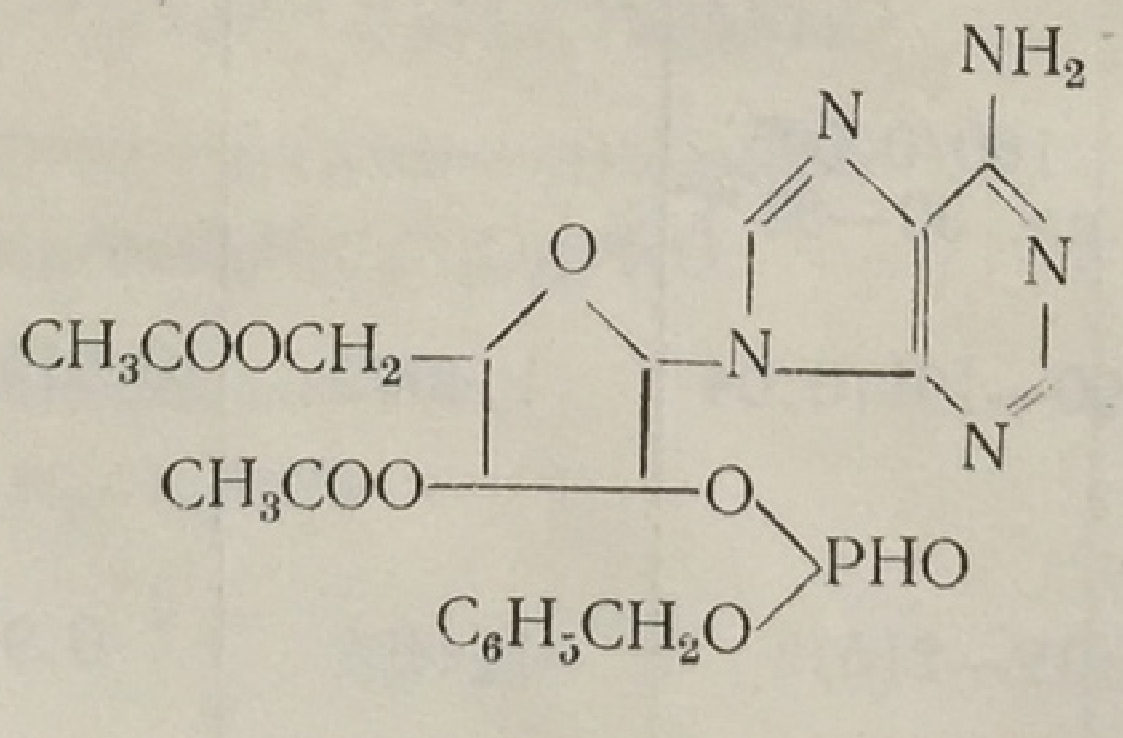
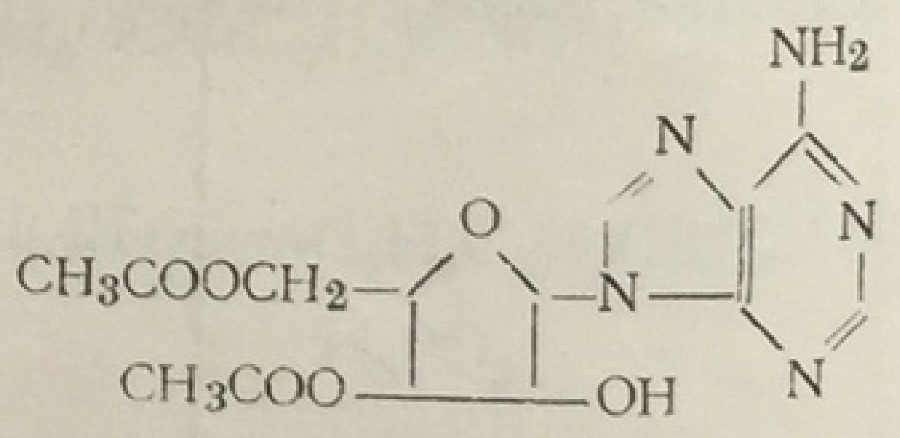
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{19}H_{23}O_8N_2P$	Бензил-2′,3′-изопропилиденуридин-5′-фосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, 
$C_{19}H_{23}O_8N_2P$	Бензил-5′-O-ацетилтимидин-3′-фосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, 
C_{20}		
$C_{20}H_{23}O_7P$	(—)-Ди-(α-карбэтоксибензил)-фосфит (—)-$[C_2H_5OOC(C_6H_5)CHO]_2PHO$	PCl_3 $C_2H_5OOC(C_6H_5)CHOH$
$C_{20}H_{27}O_3P$	Ди-(*п-трет*-бутилфенил)-фосфит (*п-трет*-$C_4H_9C_6H_4O)_2PHO$	(*п-трет*-$C_4H_9C_6H_4O)_3P$, H_3PO_3
$C_{20}H_{43}O_3P$	Дидецилфосфит $(C_{10}H_{21}O)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_{10}H_{21}OH$
»	То же	$(ClCH_2CH_2O)_2PHO$, $C_{10}H_{21}OH$
»	»	$(FCH_2CH_2O)_2PHO$ $C_{10}H_{21}OH$
»	»	$(C_6H_5O)_2PHO$, $C_{10}H_{21}OH$
»	»	PCl_3, $C_{10}H_{21}OH$

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Ацетонитрил, 20 °С, 12 *ч*, 2,6-лутидин	83 (по фосфату)	—	—	—	*129—131*
Ацетонитрил, бензол, 20 °С, 12 *ч*, 2,6-лутидин	—	—	—	—	*134*
Без растворителя, обработка водой	50	—	1,5200	—	*8*
130 °С, 5 *ч*	72,1	160/0,005 т. пл. 30—33 °С	—	—	*22, 85, 290*
Нагревание в присутствии H_3PO_4 с отгонкой C_2H_5OH	—	190—191/0,04	1,4502	0,9157 (d_0^{20})	*188*
Отгонка $ClCH_2CH_2OH$, 140—150 °С, H_3PO_4	80	212—215/3	1,4491	0,9162	*276*
Отгонка FCH_2CH_2OH, 120—130 °С, H_3PO_4	85	212—215/3	1,4495	0,9161	*276*
~100 °С, 7 *ч*	92	201—202/1	1,4460	0,9187	*277*
—	55,8	200—205/1	1,4460 (25 °С)	—	*286*

Продолжение

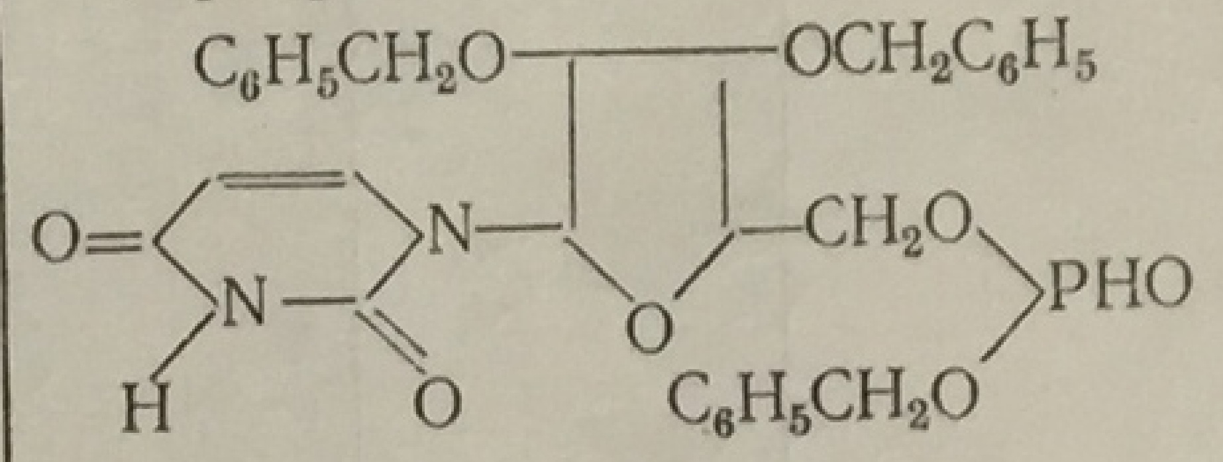
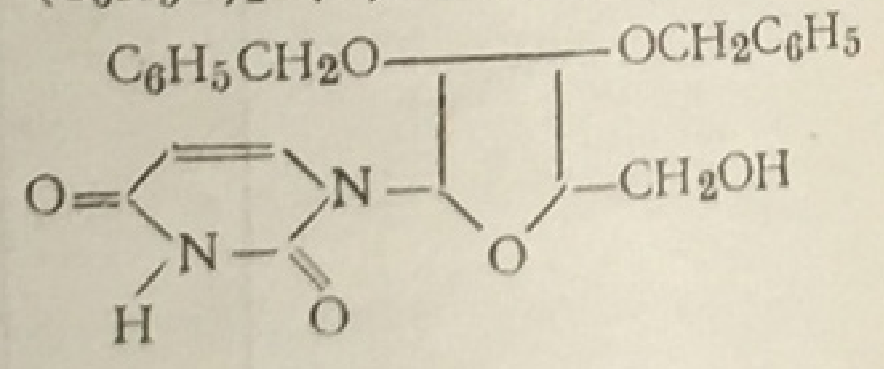
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{20}H_{24}O_6N_5P$	Бензил-2′,3′-изопропилиденаденозин-5′-фосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, 	Ацетонитрил, 20 °С, 12 *ч*, 2,6-лутидин	63	—	—	—	*129, 130*
$C_{20}H_{23}O_{10}N_2P$	Бензил-3′,5′-O,O-диацетиладенозин-5′-фосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, 	—	85	—	—	—	*130, 133, 135*
C_{21}								
$C_{21}H_{24}O_8N_5P$	Бензил-3′,5′-O,O-диацетиладенозин-2′-фосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, 	Ацетонитрил, бензол, 2,6-лутидин, 20 °С, 2 *ч*	97	—	—	—	*132*
C_{24}								
$C_{24}H_{51}O_3P$	Дидодецилфосфит $(C_{12}H_{25}O)_2PHO$	H_3PO_3, $C_{12}H_{25}OH$	Толуол, 16 *ч* кипячения с отгонкой воды	—	270/10	—	—	*114, 115*

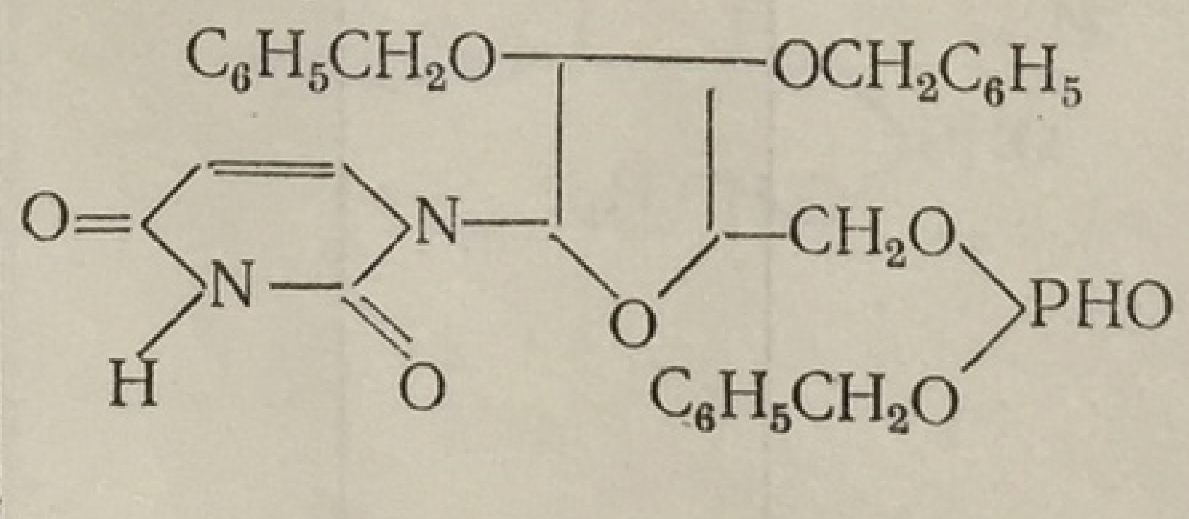
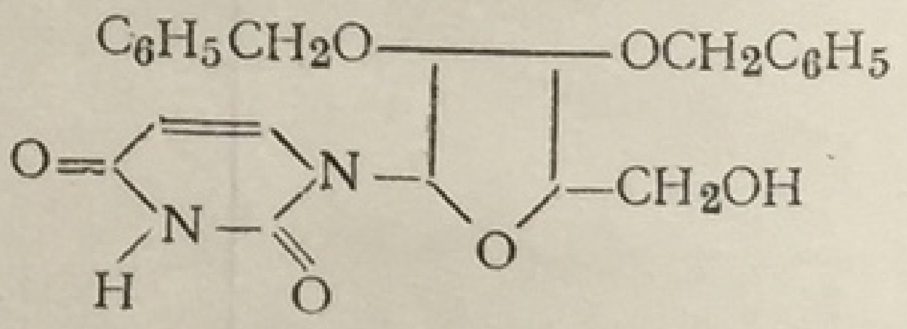
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{20}H_{24}O_6N_5P$	Бензил-2′,3′-изопропилиденаденозин-5′-фосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, 
$C_{20}H_{23}O_{10}N_2P$	Бензил-3′,5′-O,O-диацетиладенозин-5′-фосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, 
C_{21}		
$C_{21}H_{24}O_8N_5P$	Бензил-3′,5′-O,O-диацетиладенозин-2′-фосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, 
C_{24}		
$C_{24}H_{51}O_3P$	Дидодецилфосфит $(C_{12}H_{25}O)_2PHO$	H_3PO_3, $C_{12}H_{25}OH$

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Ацетонитрил, 20 °С, 12 *ч*, 2,6-лутидин	63	—	—	—	*129, 130*
—	85	—	—	—	*130, 133, 135*
Ацетонитрил, бензол, 2,6-лутидин, 20 °С, 2 *ч*	97	—	—	—	*132*
Толуол, 16 *ч* кипячения с отгонкой воды	—	270/10	—	—	*114, 115*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{24}H_{51}O_3P$	Ди-(2-бутилоктил)-фосфит $[C_6H_{13}CH(C_4H_9)CH_2O]_2PHO$	PCl_3, $C_6H_{13}CH(C_4H_9)CH_2OH$	Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 со спиртом (безводным или водным) при 30—100 °С	82	215—220/1	—	—	*81*
C_{26}								
$C_{26}H_{23}O_3P$	Дибензгидрилфосфит $[(C_6H_5)_2CHO]_2PHO$	H_3PO_3, $(C_6H_5)_2CHN_2$	Эфир—петролейный эфир, 0 °С	75	Разлагается при 78 °С	—	—	*117*
$C_{26}H_{55}O_3P$	Дитридецилфосфит $(C_{13}H_{27}O)_2PHO$	PCl_3, $C_{13}H_{27}OH$	Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 со спиртом (безводным или водным) при 30—100 °С	67,6	—	—	—	*81*
C_{30}								
$C_{30}H_{31}O_3P$	Ди-(1,3-дифенилизопропил)-фосфит $[(C_6H_5CH_2)_2CHO]_2PHO$	$[(C_6H_5CH_2)_2CHO]_3P$, HCl (газ)	При —10 °С образуется аддукт $(RO)_3P \cdot 3HCl$, который, разлагаясь, дает через несколько дней $(RO)_2PHO$	—	Т. пл. 77—79 °С	—	—	*17*
$C_{30}H_{31}O_8N_2P$	Бензил-2′,3′-O,O-дибензилуридин-5′-фосфит  $C_6H_5CH_2O$ $OCH_2C_6H_5$ O= N N H O O CH_2O PHO $C_6H_5CH_2O$	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$,  $C_6H_5CH_2O$ $OCH_2C_6H_5$ O= N N H O O CH_2OH	Бензол, 2,6-лутидин, 20 °С, 12 *ч*	86	—	—	—	*135*

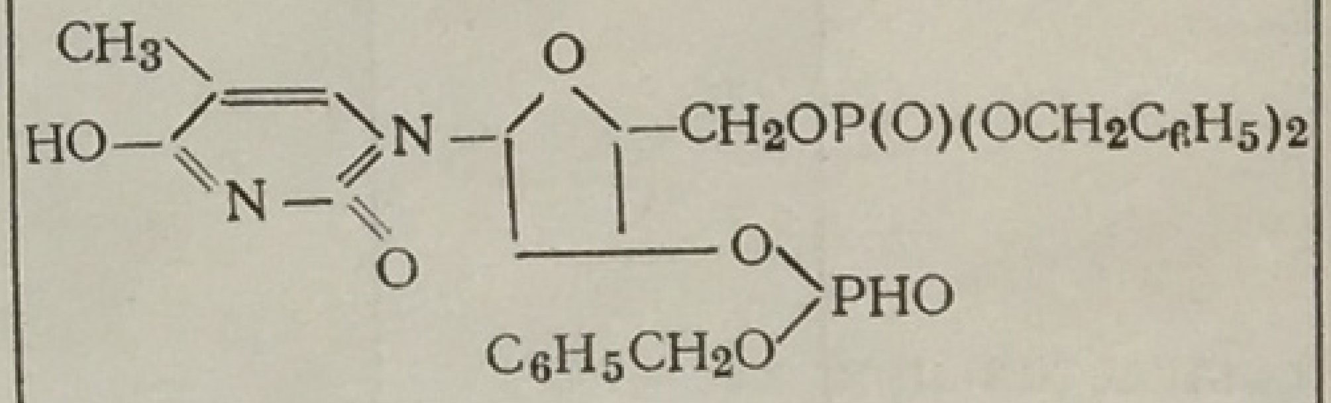
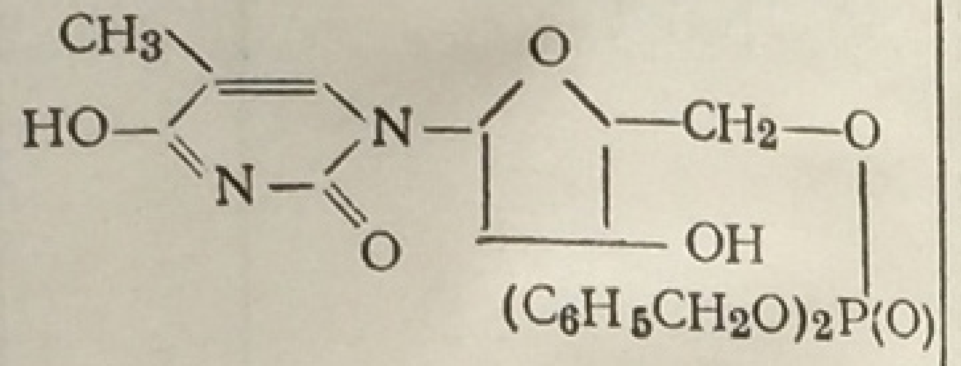
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{24}H_{51}O_3P$	Ди-(2-бутилоктил)-фосфит $[C_6H_{13}CH(C_4H_9)CH_2O]_2PHO$	PCl_3, $C_6H_{13}CH(C_4H_9)CH_2OH$
C_{26}		
$C_{26}H_{23}O_3P$	Дибензгидрилфосфит $[(C_6H_5)_2CHO]_2PHO$	H_3PO_3, $(C_6H_5)_2CHN_2$
$C_{26}H_{55}O_3P$	Дитридецилфосфит $(C_{13}H_{27}O)_2PHO$	PCl_3, $C_{13}H_{27}OH$
C_{30}		
$C_{30}H_{31}O_3P$	Ди-(1,3-дифенилизопропил)-фосфит $[(C_6H_5CH_2)_2CHO]_2PHO$	$[(C_6H_5CH_2)_2CHO]_3P$, HCl (газ)
$C_{86}H_{31}O_8N_2P$	Бензил-2′,3′-O,O-дибензилуридин-5′-фосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, 

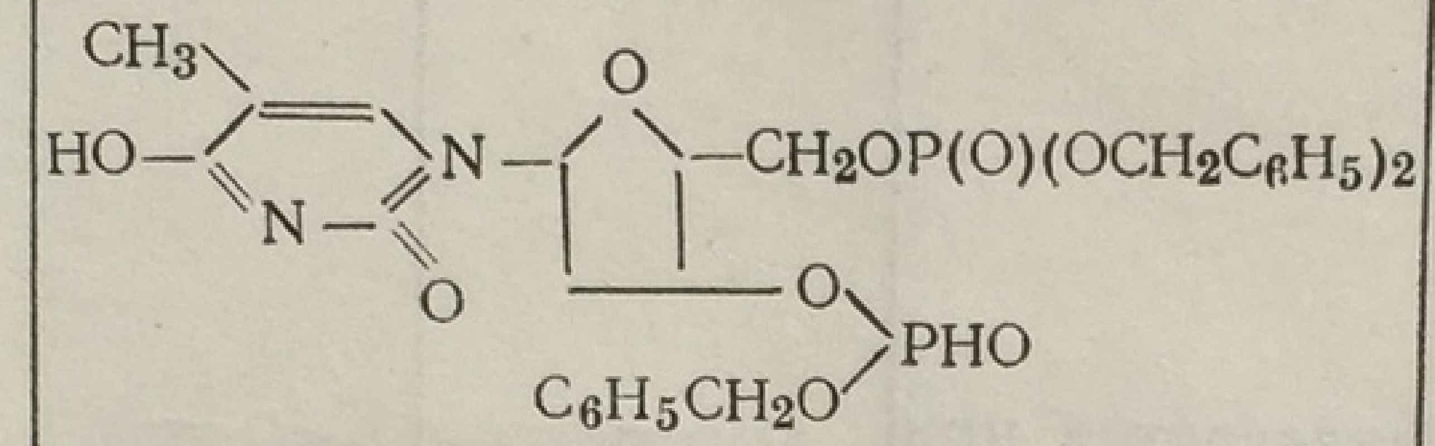
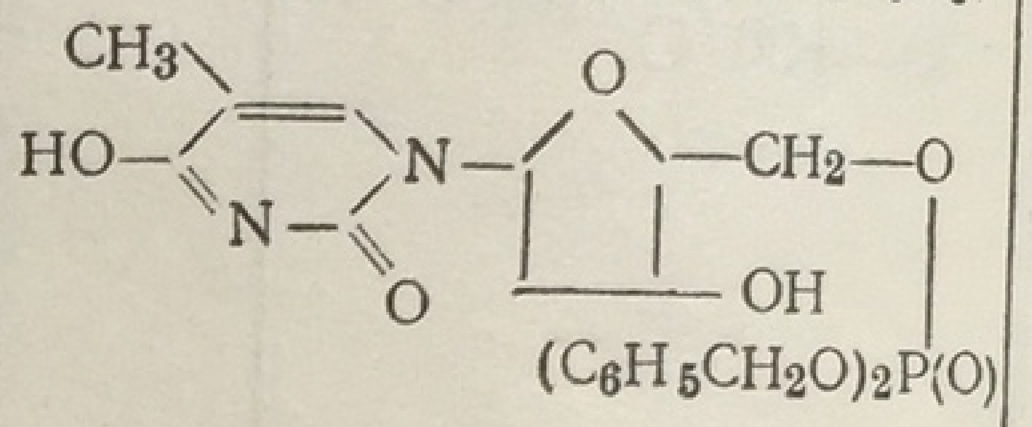
Условия ре
Непрерывный взаимодейст со спиртом ным или вод 30—100 °C
Эфир—петрол эфир, 0 °C
Непрерывный взаимодейст со спиртом ным или вод 30—100 °C
При —10 °C об аддукт (RO) который, ра дает через н дней $(RO)_2P$
Бензол, 2,6- 20 °C, 12 *ч*

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 со спиртом (безводным или водным) при 30—100 °C	82	215—220/1	—	—	*81*
Эфир—петролейный эфир, 0 °C	75	Разлагается при 78 °C	—	—	*117*
Непрерывный процесс взаимодействия PCl_3 со спиртом (безводным или водным) при 30—100 °C	67,6	—	—	—	*81*
При —10 °C образуется аддукт $(RO)_3P \cdot 3HCl$, который, разлагаясь, дает через несколько дней $(RO)_2PHO$	—	Т. пл. 77—79 °C	—	—	*17*
Бензол, 2,6-лутидин, 20 °C, 12 *ч*	86	—	—	—	*135*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
C_{31}								
$C_{31}H_{34}O_{10}N_2P_2$	Бензил-5′-(дибензилфосфорил)-тимидин-3′-фосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, 	20 °С, 20 *ч*	—	—	—	—	*134*
C_{32}								
$C_{32}H_{67}O_3P$	Дигексадецилфосфит $(C_{16}H_{33}O)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_{16}H_{33}OH$	Нагревание в присутствии H_3PO_4 с отгонкой C_2H_5OH	—	Т. пл. 51—52 °С	—	—	*123*
»	То же	H_3PO_3, $C_{16}H_{33}OH$	Кипячение в толуоле в присутствии H_2SO_4 или CH_3COOK до прекращения отгонки воды	92	Т. пл. 55—57 °С	—	—	*271*
C_{34}								
$C_{34}H_{39}O_7P$	Бис-(1,3-ди-*о*-толилоксиизопропил)-фосфит $[(o\text{-}CH_3C_6H_4OCH_2)_2CHO]_2PHO$	PCl_3, $(o\text{-}CH_3C_6H_4OCH_2)_2CHOH$	Нагревание до окончания выделения HCl, нагревание с NH_4OH и обработка водой	75	Т. пл. 118—119 °С	—	—	*261*
$C_{34}H_{39}O_7P$	Бис-(1,3-ди-*n*-толилоксиизопропил)-фосфит $[(n\text{-}CH_3C_6H_4OCH_2)_2CHO]_2PHO$	PCl_3, $(n\text{-}CH_3C_6H_4OCH_2)_2CHOH$	То же	45	Т. пл. 81—82 °С	—	—	*261*
C_{54}								
$C_{54}H_{95}O_3P$	Дихолестанолфосфит	PBr_3, холестанол	Бензол	—	Т. пл. 186 °С	—	—	*262*

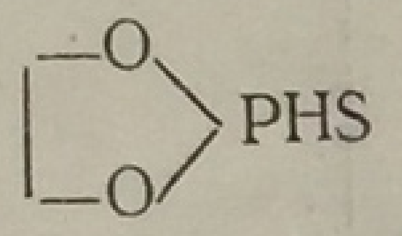
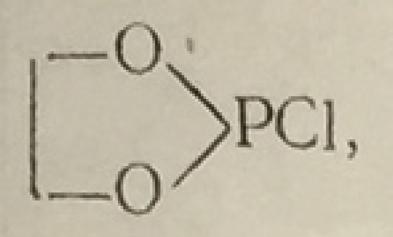
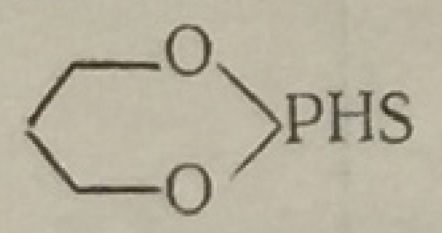
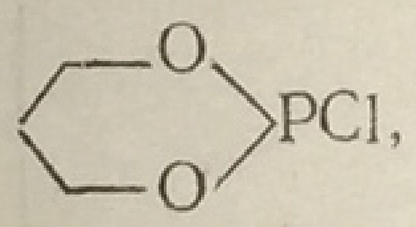
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
C_{31}		
$C_{31}H_{34}O_{10}N_2P_2$	Бензил-5′-(дибензилфосфорил)-тимидин-3′-фосфит 	$(C_6H_5O)_2P(O)OP(O)(H)OCH_2C_6H_5$, 
C_{32}		
$C_{32}H_{67}O_3P$	Дигексадецилфосфит $(C_{16}H_{33}O)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $C_{16}H_{33}OH$
»	То же	H_3PO_3, $C_{16}H_{33}OH$
C_{34}		
$C_{34}H_{39}O_7P$	Бис-(1,3-ди-*o*-толилоксиизопропил)-фосфит $[(o\text{-}CH_3C_6H_4OCH_2)_2CHO]_2PHO$	PCl_3, $(o\text{-}CH_3C_6H_4OCH_2)_2CHOH$
$C_{34}H_{39}O_7P$	Бис-(1,3-ди-*n*-толилоксиизопропил)-фосфит $[(n\text{-}CH_3C_6H_4OCH_2)_2CHO]_2PHO$	PCl_3, $(n\text{-}CH_3C_6H_4OCH_2)_2CHOH$
C_{54}		
$C_{54}H_{95}O_3P$	Дихолестанолфосфит	PBr_3, холестанол

Продолжение

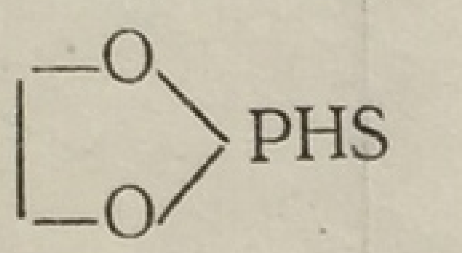
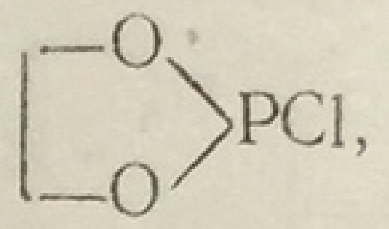
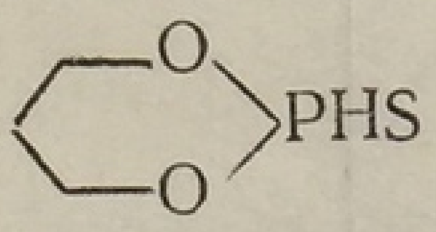
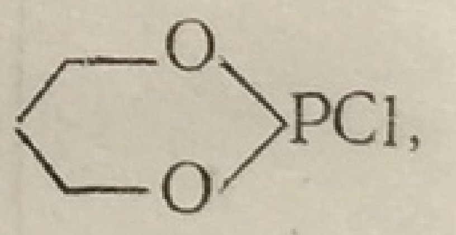
Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
20 °С, 20 *ч*	—	—	—	—	134
Нагревание в присутствии H_3PO_4 с отгонкой C_2H_5OH	—	Т. пл. 51—52 °С	—	—	123
Кипячение в толуоле в присутствии H_2SO_4 или CH_3COOK до прекращения отгонки воды	92	Т. пл. 55—57 °С	—	—	271
Нагревание до окончания выделения HCl, нагревание с NH_4OH и обработка водой	75	Т. пл. 118—119 °С	—	—	261
То же	45	Т. пл. 81—82 °С	—	—	261
Бензол	—	Т. пл. 186 °С	—	—	262

Таблица 2

ДИАЛКИЛТИОФОСФИТЫ И ИХ АНАЛОГИ

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	$^{20}_{4}$	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
C_2								
$C_2H_5O_2SP$	1,3,2-Диоксафосфолансульфид-2 	, H_2S	Эфир, пиридин, охлаждение	60	55—65/0,7	1,5401	1,4063	*147*
$C_2H_7O_2SP$	Диметилтиофосфит $(CH_3O)_2PHS$	P_4S_7, CH_3OH	Кипячение	5,8	52—53,5/16,5	1,4768	1,1892	*143*
»	То же	То же	Кипячение, 24 *ч*	—	24,3/10	1,4772 (25 °C)	—	*145*
»	»	($CH_3O)_2PCl$, H_2S	Эфир, пиридин, охлаждение	—	52—54/12	—	—	*149*
»	»	$CH_3O)_2PHO$, P_2S_5	90 *мин*, 95—98 °C	25	56—57/9	1,4831 (19 °C)	1,1942 (17 °C)	*152*, *153*
»	»	P_4S_6, CH_3OH	—	9	46—48/8	1,4790	1,1889	*144*
»	»	То же	20 *ч* кипячения	20	69—70/30	1,4748 (27 °C)	—	*263*
C_3								
$C_3H_7O_2SP$	1,3,2-Диоксафосфоринансульфид-2 	, H_2S	Эфир, пиридин, охлаждение	69	60/0,02 Т. пл. 34 °C	—	—	*147*
C_4								
$C_4H_{11}O_2SP$	Диэтилтиофосфит $(C_2H_5O)_2PHS$	P_4S_7, C_2H_5OH	Кипячение	14,5	67,5—68,5/12	1,4597	1,0828	*143*
»	То же	То же	То же	—	49,2/5	1,4589 (25 °C)	—	*145*, *289*
»	»	$(C_2H_5O)_2PC$, H_2S	Эфир, пиридин, охлаждение	96	73/15	1,4632	1,0758	*146*, *147*, *149*, *264*, *263*
»	»	($C_2H_5O)_2PN(C_2H_5)_2$, H_2S	Ток H_2S, 100 °C, 150—300 *мм*, 4 *ч*	50	60—62/7	1,4605	—	*273*
»	»	$C_2H_5O)_2PHO$, P_2S	90 *мин*, 110—130 °C	31	67—68/7	1,4589 (17 °C)	1,081 (16 °C)	*152*, *153*
»	»	P_4S_6, C_2H_5OH	—	23	63/6	1,4587	1,0763	*144*, *265*
»	»	ж	12—15 *ч* кипячения	20	86,9/26	1,4631 (27 °C)	—	*263*

ДИАЛКИЛТИОФОСФИТЫ

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
C_2		
$C_2H_5O_2SP$	1,3,2-Диоксафосфолансульфид-2 	, H_2S
$C_2H_7O_2SP$	Диметилтиофосфит $(CH_3O)_2PHS$	P_4S_7, CH_3OH
»	То же	То же
»	»	$(CH_3O)_2PCl$, H_2S
»	»	$CH_3O)_2PHO$, P_2S_5
»	»	P_4S_6, CH_3OH
»	»	То же
C_3		
$C_3H_7O_2SP$	1,3,2-Диоксафосфоринансульфид-2 	, H_2S
C_4		
$C_4H_{11}O_2SP$	Диэтилтиофосфит $(C_2H_5O)_2PHS$	P_4S_7, C_2H_5OH
»	То же	То же
»	»	$(C_2H_5O)_2PC$, H_2S
»	»	$(C_2H_5O)_2PN(C_2H_5)_2$, H_2S
»	»	$C_2H_5O)_2PHO$, P_2S
»	»	P_4S_6, C_2H_5OH
»	»	ж

И ИХ АНАЛОГИ

Таблица 2

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	$^{20}_{4}$	Литература
Эфир, пиридин, охлаждение	60	55—65/0,7	1,5401	1,4063	*147*
Кипячение	5,8	52—53,5/16,5	1,4768	1,1892	*143*
Кипячение, 24 *ч*	—	24,3/10	1,4772 (25 °С)	—	*145*
Эфир, пиридин, охлаждение	—	52—54/12	—	—	*149*
90 *мин*, 95—98 °С	25	56—57/9	1,4831 (19 °С)	1,1942 (17 °С)	*152*, *153*
—	9	46—48/8	1,4790	1,1889	*144*
20 *ч* кипячения	20	69—70/30	1,4748 (27 °С)	—	*263*
Эфир, пиридин, охлаждение	69	60/0,02 Т. пл. 34 °С	—	—	*147*
Кипячение	14,5	67,5—68,5/12	1,4597	1,0828	*143*
То же	—	49,2/5	1,4589 (25 °С)	—	*145*, *289*
Эфир, пиридин, охлаждение	96	73/15	1,4632	1,0758	*146*, *147*, *149*, *264*, *263*
Ток H_2S, 100 °С, 150—300 *мм*, 4 *ч*	50	60—62/7	1,4605	—	*273*
90 *мин*, 110—130 °С	31	67—68/7	1,4589 (17 °С)	1,081 (16 °С)	*152*, *153*
—	23	63/6	1,4587	1,0763	*144*, *265*
12—15 *ч* кипячения	20	86,9/26	1,4631 (27 °С)	—	*263*

Продолжение

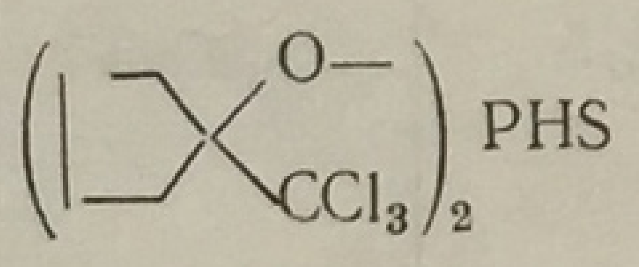
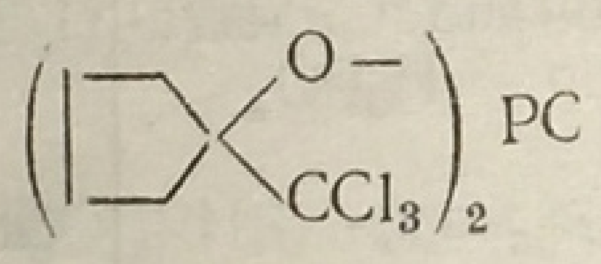
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_4H_{11}O_2PSe$	Диэтилселенофосфит $(C_2H_5O)_2PHSe$	$(C_2H_5O)_2PCl$, H_2Se	Эфир, пиридин, охлаждение	70	42—43/0,6	1,4965 (25 °C)	1,3650 (25 °C)	*151*
C_6								
$C_6H_{15}O_2SP$	Дипропилтиофосфит $(C_3H_7O)_2PHS$	P_4S_7, C_3H_7OH	Нагревание при ~100 °C	19	62—63/3	1,4581	1,0290	*143*
»	То же	$(C_3H_7O)_2PCl$, H_2S	Эфир, пиридин, охлаждение	67	100/13	1,4620	—	*147*, *263*
»	»	$(C_3H_7O)_2PN(C_2H_5)_2$, H_2S	Ток H_2S, 100 °C, 150—300 *мм*, 4 *ч*	54	84—85/8	1,4618	—	*273*
»	»	$(C_3H_7O)_2PHO$, P_2S_5	40 *мин*, 110—120 °C	46	93—94/6	1,4531	1,0299 (15 °C)	*152*, *153*
»	»	P_4S_6, C_3H_7OH	—	10	55—57/1	1,4572	1,0280	*144*
»	»	То же	10 *ч* кипячения	20	112/30	1,4543 (30.5 °C)	—	*263*
»	Диизопропилтиофосфит (*изо*-$C_3H_7O)_2PHS$	P_4S_7, *изо*-C_3H_7OH	Нагревание при ~100 °C	21,8	49—50/3	1,4541	1,0135	*143*
»	То же	(*изо*-$C_3H_7O)_2PHO$, P_2S_5	40 *мин*, 90—100 °C	42	83—84/12	1,4492	1,0102	*152*, *153*
»	»	*изо*-C_3H_7OH, P_4S_6	—	11	79—80/10	1,4494	1,0115	*144*
»	»	То же	10 *ч* кипячения	20	95/26	1.4492 (39 °C)	—	*263*
»	Этилбутилтиофосфит $C_2H_5O(C_4H_9O)PHS$	$(C_2H_5O)PHS$, C_4H_9OH	2 *ч*, 150 - 165 °C, катализатор —H_3PO_4	32	72—73/3	1,4640	1,0325	*38*
»	Этилизобутилтиофосфит $C_2H_5O($*изо*-$C_4H_9O)PHS$	$(C_2H_5O)_2PHS$, *изо*-C_4H_9OH	То же	31,5	70—72/5	1,4565	1,0287	*38*
C_7								
$C_7H_{17}O_2SP$	Этилизоамилтиофосфит $C_2H_5O($*изо*-$C_5H_{11}O)PHS$	$(C_2H_5O)_2PHS$, *изо*-$C_5H_{11}OH$	2 *ч*, 150—165 °C, катализатор —H_3PO_4	38,7	91,5—92,5/5	1,4480	1,0032	*38*
C_8								
$C_8H_{19}O_2SP$	Дибутилтиофосфит $(C_4H_9O)_2PHS$	P_4S_7, C_4H_9OH	Нагревание при ~100 °C	20,8	89—90/4	1,4583	0,9974	*143*
»	То же	$(C_4H_9O)_2PCl$, H_2S	Эфир, пиридин, охлаждение	95	133—134/18	1,4626	—	*146*, *147*

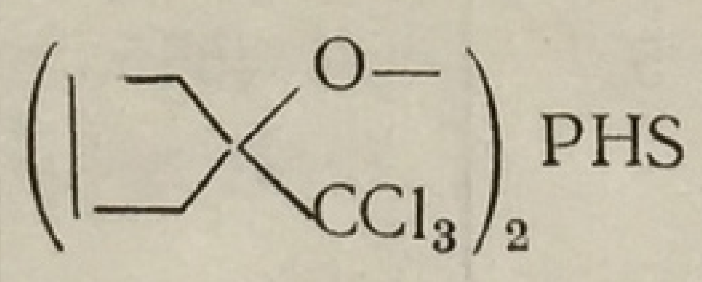
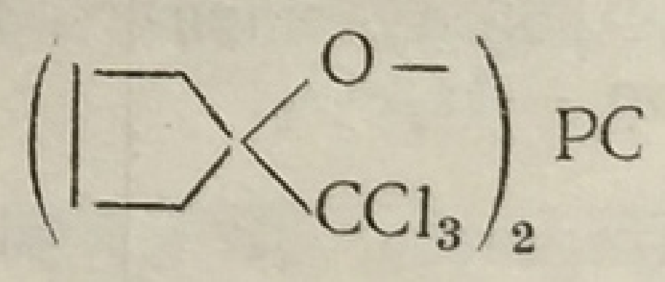
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_4H_{11}O_2PSe$	Диэтилселенофосфит $(C_2H_5O)_2PHSe$	$(C_2H_5O)_2PCl$, H_2Se
C_6		
$C_6H_{15}O_2SP$	Дипропилтиофосфит $(C_3H_7O)_2PHS$	P_4S_7, C_3H_7OH
»	То же	$(C_3H_7O)_2PCl$, H_2S
»	»	$(C_3H_7O)_2PN(C_2H_5)_2$, H_2S
»	»	$(C_3H_7O)_2PHO$, P_2S_5
»	»	P_4S_6, C_3H_7OH
»	»	То же
»	Диизопропилтиофосфит $(\textit{изо-}C_3H_7O)_2PHS$	P_4S_7, $\textit{изо-}C_3H_7OH$
»	То же	$(\textit{изо-}C_3H_7O)_2PHO$, P_2S_5
»	»	$\textit{изо-}C_3H_7OH$, P_4S_6
»	»	То же
»	Этилбутилтиофосфит $C_2H_5O(C_4H_9O)PHS$	$(C_2H_5O)PHS$, C_4H_9OH
»	Этилизобутилтиофосфит $C_2H_5O(\textit{изо-}C_4H_9O)PHS$	$(C_2H_5O)_2PHS$, $\textit{изо-}C_4H_9OH$
C_7		
$C_7H_{17}O_2SP$	Этилизоамилтиофосфит $C_2H_5O(\textit{изо-}C_5H_{11}O)PHS$	$(C_2H_5O)_2PHS$, $\textit{изо-}C_5H_{11}OH$
C_8		
$C_8H_{19}O_2SP$	Дибутилтиофосфит $(C_4H_9O)_2PHS$	P_4S_7, C_4H_9OH
»	То же	$(C_4H_9O)_2PCl$, H_2S

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Эфир, пиридин, охлаждение	70	42—43/0,6	1,4965 (25 °С)	1,3650 (25 °С)	*151*
Нагревание при ~100 °С	19	62—63/3	1,4581	1,0290	*143*
Эфир, пиридин, охлаждение	67	100/13	1,4620	—	*147, 263*
Ток H_2S, 100 °С, 150—300 *мм*, 4 *ч*	54	84—85/8	1,4618	—	*273*
40 *мин*, 110—120 °С	46	93—94/6	1,4531	1,0299 (15 °С)	*152, 153*
—	10	55—57/1	1,4572	1,0280	*144*
10 *ч* кипячения	20	112/30	1,4543 (30.5 °С)	—	*263*
Нагревание при ~100 °С	21,8	49—50/3	1,4541	1,0135	*143*
40 *мин*, 90—100 °С	42	83—84/12	1,4492	1,0102	*152, 153*
—	11	79—80/10	1,4494	1,0115	*144*
10 *ч* кипячения	20	95/26	1.4492 (39 °С)	—	*263*
2 *ч*, 150–165 °С, катализатор —H_3PO_4	32	72—73/3	1,4640	1,0325	*38*
То же	31,5	70—72/5	1,4565	1,0287	*38*
2 *ч*, 150—165 °С, катализатор —H_3PO_4	38,7	91,5—92,5/5	1,4480	1,0032	*38*
Нагревание при ~100 °С	20,8	89—90/4	1,4583	0,9974	*143*
Эфир, пиридин, охлаждение	95	133—134/18	1,4626	—	*146, 147*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_8H_{19}O_2SP$	Дибутилтиофосфит $(C_4H_9O)_2PHS$	$(C_4H_9O)_2PN(C_2H_5)_2$, H_2S	Ток H_2S, 100 °C, 150—300 *мм*, 4 *ч*	73	76—78/2	1,4622	—	*273, 285*
»	»	$(C_4H_9O)_2PHO$, P_2S_5	30 *мин*, 90—110 °C	49	121—122/9	1,4447	0,9918	*152, 153*
»	»	P_4S_6, C_4H_9OH	—	38	84—85/1	1,4580	1,0002	*144*
»	»	То же	9 *ч* кипячения	20	148/32	1,4510 (30,5 °C)	—	*263*
»	Диизобутилтиофосфит (*изо*-$C_4H_9O)_2PHS$	(*изо*-$C_4H_9O)_2PHO$, P_2S_5	30 *мин*, 85—120 °C	55	109—110/11	1,4451	0,9843	*152, 153*
»	То же	P_4S_6, *изо*-C_4H_9OH	—	21	78—78,5/0,5	1,4588	0,9964	*144*
$C_8H_{13}O_2Cl_6SP$	Ди-(α-трихлорметилизопропил)-тиофосфит $[(CH_3)_2(CCl_3)CO]_2PHS$	$[(CH_3)_2CCl_3CO]_2PCl$, H_2S	Эфир, 20 °C	94 (сырой продукт)	—	—	—	*150*
C_{12}								
$C_{12}H_{11}O_2SP$	Дифенилтиофосфит $(C_6H_5O)_2PHS$	$(C_6H_5O)_2PCl$, H_2S	Эфир, 20 °C	98 (сырой продукт)	—	—	—	*150*
»	То же	То же	Эфир, пиридин, охлаждение	70	70/0,001—0,005	1,5878	1,2191	*147*
$C_{12}H_{17}O_2Cl_6SP$	Ди-(α-трихлорметилциклопентил)-фосфит 	 , H_2S	Эфир, 20 °C	96 (сырой продукт)	Т. пл. 80—82 °C	—	—	*150*
C_{14}								
$C_{14}H_{13}O_2Br_2SP$	Ди-(*n*-бромбензил)-тиофосфит (*n*-$BrC_6H_4CH_2O)_2PHS$	(*n*-$BrC_6H_4CH_2O)_2PCl$, H_2S	Эфир, пиридин, охлаждение	51	Т. пл. 84 °C	—	—	*147*
$C_{14}H_{13}O_6N_2SP$	Ди-(*n*-нитробензил)-тиофосфит (*n*-$O_2NC_6H_4CH_2O)_2PHS$	(*n*-$O_2NC_6H_4CH_2O)_2PCl$, H_2S	То же	60	Т. пл. 135 °C	—	—	*147*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_8H_{19}O_2SP$	Дибутилтиофосфит $(C_4H_9O)_2PHS$	$(C_4H_9O)_2PN(C_2H_5)_2$, H_2S
»	»	$(C_4H_9O)_2PHO$, P_2S_5
»	»	P_4S_6, C_4H_9OH
»	»	То же
»	Диизобутилтиофосфит $(\textit{изо-}C_4H_9O)_2PHS$	$(\textit{изо-}C_4H_9O)_2PHO$, P_2S_5
»	То же	P_4S_6, *изо*-C_4H_9OH
$C_8H_{13}O_2Cl_6SP$	Ди-(α-трихлорметилизопропил)-тиофосфит $[(CH_3)_2(CCl_3)CO]_2PHS$	$[(CH_3)_2CCl_3CO]_2PCl$, H_2S
C_{12}		
$C_{12}H_{11}O_2SP$	Дифенилтиофосфит $(C_6H_5O)_2PHS$	$(C_6H_5O)_2PCl$, H_2S
»	То же	То же
$C_{12}H_{17}O_2Cl_6SP$	Ди-(α-трихлорметилциклопентил)-фосфит 	 , H_2S
C_{14}		
$C_{14}H_{13}O_2Br_2SP$	Ди-(*п*-бромбензил)-тиофосфит $(\textit{п-}BrC_6H_4CH_2O)_2PHS$	$(\textit{п-}BrC_6H_4CH_2O)_2PCl$, H_2S
$C_{14}H_{13}O_6N_2SP$	Ди-(*п*-нитробензил)-тиофосфит $(\textit{п-}O_2NC_6H_4CH_2O)_2PHS$	$(\textit{п-}O_2NC_6H_4CH_2O)_2PCl$, H_2S

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Ток H_2S, 100 °C, 150—300 *мм*, 4 *ч*	73	76—78/2	1,4622	—	*273, 285*
30 *мин*, 90—110 °C	49	121—122/9	1,4447	0,9918	*152, 153*
—	38	84—85/1	1,4580	1,0002	*144*
9 *ч* кипячения	20	148/32	1,4510 (30,5 °C)	—	*263*
30 *мин*, 85—120 °C	55	109—110/11	1,4451	0,9843	*152, 153*
—	21	78—78,5/0,5	1,4588	0,9964	*144*
Эфир, 20 °C	94 (сырой продукт)	—	—	—	*150*
Эфир, 20 °C	98 (сырой продукт)	—	—	—	*150*
Эфир, пиридин, охлаждение	70	70/0,001—0,005	1,5878	1,2191	*147*
Эфир, 20 °C	96 (сырой продукт)	Т. пл. 80—82 °C	—	—	*150*
Эфир, пиридин, охлаждение	51	Т. пл. 84 °C	—	—	*147*
То же	60	Т. пл. 135 °C	—	—	*147*

Таблица 3

КИСЛЫЕ ЭФИРЫ АЛКИЛ-, АЛКЕНИЛ- И АРИЛФОСФИНИСТЫХ КИСЛОТ И ИХ ТИОАНАЛОГИ

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
C_3								
$C_3H_9O_2P$	Этиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_2H_5$	CH_3PCl_2, C_2H_5OH	Прибавление 1,0—1,2 *моль* спирта и 0,5 *моль* $(C_2H_5)_3N$ в эфире к 0,5 *моль* CH_3PCl_2 в эфире при охлаждении, кипячение 30—40 *мин*	75—90	70/15	1,4221	1,0511	*160*
»	То же	$CH_3P(OC_2H_5)N(C_2H_5)_2$, H_2O	100 °C, 1,5 *ч*	32	60—61/8	1,4220	—	*275*
»	Метиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OCH_3$	$C_2H_5PCl_2$, CH_3OH	Без растворителя, 0 °C	19,9	65—66/11	1,4273	1,0796	*155*
		То же	Бензол, 0—5 °C	36	71—72/16	1,4269 (25 °C)	—	*156*
$C_3H_8O_2ClP$	2-Хлорэтиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OCH_2CH_2Cl$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$ $ClCH_2CH_2OH$	Отгонка спирта, 150—185 °C, H_3PO_4	45	102—104/5	1,4575	1,2483	*276*
$C_3H_{10}O_2NP$	2-Аминоэтиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OCH_2CH_2NH_2$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $NH_2CH_2CH_2OH$	То же	100	Пикрат, т. пл. 126—128 °C	1,4954	—	*276*
C_4								
$C_4H_{11}O_2P$	Пропиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_3H_7$	CH_3PCl_2, C_3H_7OH	Прибавление 1,0—1,2 *моль* спирта и 0,5 *моль* $(C_2H_5)_3N$ в эфире к 0,5 *моль* CH_3PCl_2 в эфире при охлаждении, кипячение 30—40 *мин*	75—90	84/15	1,4265	1,0305	*160*
»	Изопропиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_3H_7$-*изо*	CH_3PCl_2, *изо*-C_3H_7OH	То же	75—90	69—70/11	1,4209	1,0117	*160*
»	Этиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_2H_5$	$C_2H_5PCl_2$, C_2H_5OH	Без растворителя, 0 °C	31	68—69/9	1,4242	1,0197	*155*
		То же	Бензол, 0—5 °C	56	80—81/16	1,4238 (25 °C)	—	*156*

КИСЛЫЕ ЭФИРЫ АЛКИЛ-,

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
C_3		
$C_3H_9O_2P$	Этиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_2H_5$	CH_3PCl_2, C_2H_5OH
»	То же	$CH_3P(OC_2H_5)N(C_2H_5)_2$, H_2O
»	Метиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OCH_3$	$C_2H_5PCl_2$, CH_3OH
		То же
$C_3H_8O_2ClP$	2-Хлорэтиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OCH_2CH_2Cl$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$ $ClCH_2CH_2OH$
$C_3H_{10}O_2NP$	2-Аминоэтиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OCH_2CH_2NH_2$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $NH_2CH_2CH_2OH$
C_4		
$C_4H_{11}O_2P$	Пропиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_3H_7$	CH_3PCl_2, C_3H_7OH
»	Изопропиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_3H_7$-*изо*	CH_3PCl_2, *изо*-C_3H_7OH
»	Этиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_2H_5$	$C_2H_5PCl_2$, C_2H_5OH
		То же

Таблица 3

АЛКЕНИЛ- И АРИЛФОСФИНИСТЫХ КИСЛОТ И ИХ ТИОАНАЛОГИ

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Прибавление 1,0—1,2 *моль* спирта и 0,5 *моль* $(C_2H_5)_3N$ в эфире к 0,5 *моль* CH_3PCl_2 в эфире при охлаждении, кипячение 30—40 *мин*	75—90	70/15	1,4221	1,0511	*160*
100 °C, 1,5 *ч*	32	60—61/8	1,4220	—	*275*
Без растворителя, 0 °C	19,9	65—66/11	1,4273	1,0796	*155*
Бензол, 0—5 °C	36	71—72/16	1,4269 (25 °C)	—	*156*
Отгонка спирта, 150—185 °C, H_3PO_4	45	102—104/5	1,4575	1,2483	*276*
То же	100	Пикрат, т. пл. 126—128 °C	1,4954	—	*276*
Прибавление 1,0—1,2 *моль* спирта и 0,5 *моль* $(C_2H_5)_3N$ в эфире к 0,5 *моль* CH_3PCl_2 в эфире при охлаждении, кипячение 30—40 *мин*	75—90	84/15	1,4265	1,0305	*160*
То же	75—90	69—70/11	1,4209	1,0117	*160*
Без растворителя, 0 °C	31	68—69/9	1,4242	1,0197	*155*
Бензол, 0—5 °C	56	80—81/16	1,4238 (25 °C)	—	*156*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_4H_{11}O_3P$	Метиловый эфир α-оксиизопропилфосфинистой кислоты $(CH_3)_2C(OH)P(O)(H)OCH_3$	$(CH_3)_2C(OH)P(O)(H)OAg$, CH_3J	—	—	—	1,462 (16 °C)	1,212 (*d* 16,5 °C)	*172*
$C_4H_{11}O_3P$	2-Метоксиэтиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OCH_2CH_2OCH_3$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $CH_3OCH_2CH_2OH$	Отгонка спирта, 150—185 °C, RONa	70	96—98/5	1,4369	1,1155	*276*
$C_4H_{12}O_4P_2$	$[CH_3P(O)(H)OCH_2]_2$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $HOCH_2CH_2OH$	160—180 °C, 5 *ч* в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	62,1	85—88/10^{-4}	1,4705	1,2902	*171*
$C_4H_{10}O_2ClP$	3-Хлорпропиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OCH_2CH_2CH_2Cl$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $ClCH_2CH_2CH_2OH$	Отгонка спирта, 150—185 °C, H_3PO_4	60	114—115/5	1,4560	1,1997	*276*
$C_4H_{11}OSP$	O-Пропиловый эфир метилтиофосфинистой кислоты $CH_3P(S)(H)OC_3H_7$	$CH_3P(OC_3H_7)N(C_2H_5)_2$, H_2S	Ток H_2S, 100 °C, 150—300 *мм*, 4 *ч*	60	69—71/6	1,4840	1,0348	*273*
$C_4H_{11}OSP$	O-Этиловый эфир этилтиофосфинистой кислоты $C_2H_5P(S)(H)OC_2H_5$	$C_2H_5PCl_2$, C_2H_5OH, H_2S	Бензол, 0—5 °C, $(C_2H_5)_3N$, из $C_2H_5PCl_2$ и спирта получают $C_2H_5P(Cl)OC_2H_5$, который обрабатывают H_2S без выделения при 5—10 °C в присутствии C_5H_5N	40	84/19	1,4894	—	*272*
C_5								
$C_5H_{13}O_2P$	Бутиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_4H_9$	CH_3PCl_2, C_4H_9OH	Прибавление 1,0—1,2 *моль* спирта и 0,5 *моль* $(C_2H_5)_3N$ в эфире к 0,5 *моль* CH_3PCl_2 в эфире при охлаждении, кипячение 30—40 *мин*	75—90	88—89/10	1,4332	0,9967	*160*
»	То же	$CH_3P(OC_4H_9)_2$, H_2O	Прибавление CH_3MgJ в эфире к $ClP(OC_4H_9)_2$ в эфире при —60 °C, затем обработка 5%-ным раствором NH_4Cl	55,1	47—48/2	1,4321	0,9959	*163*
»	»	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, C_4H_9OH	150—160 °C, 5 *ч* в присутствии RONa	72	101—103/8	1,4263	0,9978	*170*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_4H_{11}O_3P$	Метиловый эфир α-оксиизопропилфосфинистой кислоты $(CH_3)_2C(OH)P(O)(H)OCH_3$	$(CH_3)_2C(OH)P(O)(H)OAg$, CH_3J
$C_4H_{11}O_3P$	2-Метоксиэтиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OCH_2CH_2OCH_3$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $CH_3OCH_2CH_2OH$
$C_4H_{12}O_4P_2$	$[CH_3P(O)(H)OCH_2]_2$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $HOCH_2CH_2OH$
$C_4H_{10}O_2ClP$	3-Хлорпропиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OCH_2CH_2CH_2Cl$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $ClCH_2CH_2CH_2OH$
$C_4H_{11}OSP$	О-Пропиловый эфир метилтиофосфинистой кислоты $CH_3P(S)(H)OC_3H_7$	$CH_3P(OC_3H_7)N(C_2H_5)_2$, H_2S
$C_4H_{11}OSP$	О-Этиловый эфир этилтиофосфинистой кислоты $C_2H_5P(S)(H)OC_2H_5$	$C_2H_5PCl_2$, C_2H_5OH, H_2S
C_5		
$C_5H_{13}O_2P$	Бутиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_4H_9$	CH_3PCl_2, C_4H_9OH
»	То же	$CH_3P(OC_4H_9)_2$, H_2O
»	»	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, C_4H_9OH

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
—	—	—	1,462 (16 °C)	1,212 (d 16,5 °C)	*172*
Отгонка спирта, 150—185 °C, RONa	70	96—98/5	1,4369	1,1155	*276*
160—180 °C, 5 *ч* в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	62,1	85—88/10^{-4}	1,4705	1,2902	*171*
Отгонка спирта, 150—185 °C, H_3PO_4	60	114—115/5	1,4560	1,1997	*276*
Ток H_2S, 100 °C, 150—300 *мм*, 4 *ч*	60	69—71/6	1,4840	1,0348	*273*
Бензол, 0—5 °C, $(C_2H_5)_3N$, из $C_2H_5PCl_2$ и спирта получают $C_2H_5P(Cl)OC_2H_5$, который обрабатывают H_2S без выделения при 5—10 °C в присутствии C_5H_5N	40	84/19	1,4894	—	*272*
Прибавление 1,0—1,2 *моль* спирта и 0,5 *моль* $(C_2H_5)_3N$ в эфире к 0,5 *моль* CH_3PCl_2 в эфире при охлаждении, кипячение 30—40 *мин*	75—90	88—89/10	1,4332	0,9967	*160*
Прибавление CH_3MgJ в эфире к $ClP(OC_4H_9)_2$ в эфире при —60 °C, затем обработка 5%-ным раствором NH_4Cl	55,1	47—48/2	1,4321	0,9959	*163*
150—160 °C, 5 *ч* в присутствии RONa	72	101—103/8	1,4263	0,9978	*170*

Продолжение

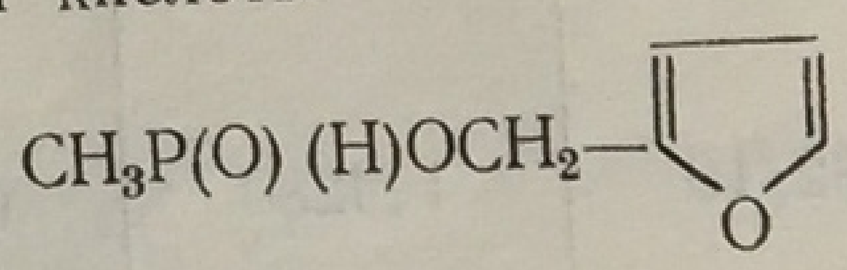
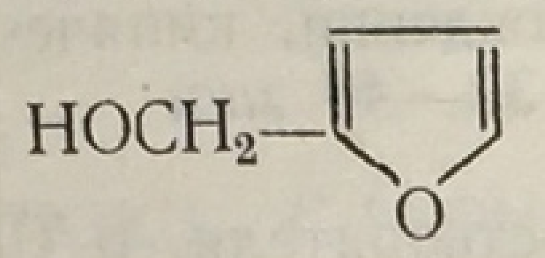
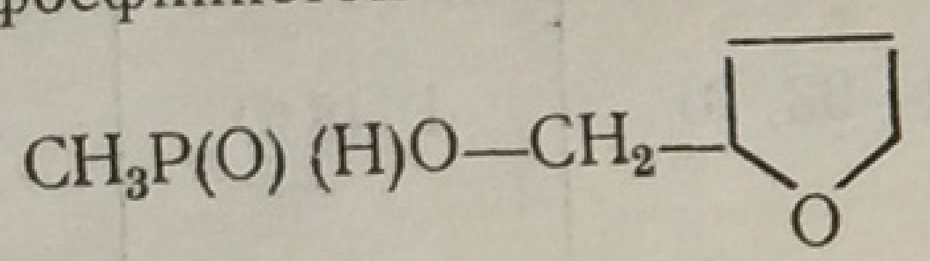
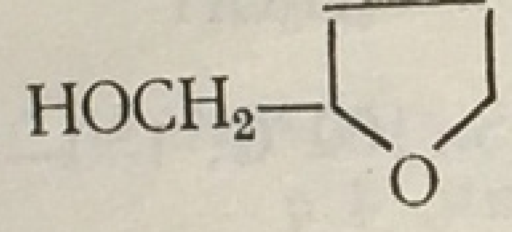
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_5H_{13}O_2P$	Изобутиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_4H_9$-*изо*	CH_3PCl_2, *изо*-C_4H_9OH	Прибавление 1,0—1,2 *моль* спирта и 0,5 *моль* $(C_2H_5)_3N$ в эфире к 0,5 *моль* CH_3PCl_2 в эфире при охлаждении, кипячение 30—40 *мин*	75—90	75—76/8	1,4270	0,9880	*160*
»	Пропиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_3H_7$	$C_2H_5PCl_2$, C_3H_7OH	Без растворителя, 0 °C	47	81—82/10	1,4280	0,9937	*155*
»	То же	То же	Бензол, 0—5 °C	67	50—51/0,6	1,4276 (25 °C)	—	*156*
»	Изопропиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_3H_7$-*изо*	$C_2H_5PCl_2$, *изо*-C_3H_7OH	Без растворителя, 0 °C	42	69—70/10	1,4233	0,9822	*155*
$C_5H_{14}O_4P_2$	$[CH_3P(O)(H)OCH_2]_2CH_2$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $HO(CH_2)_3OH$	160—180 °C, 5 *ч* в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	38,8	95—97/10^{-4}	1,4608	1,2147	*171*
$C_5H_{13}OSP$	O-Бутиловый эфир метилтиофосфинистой кислоты $CH_3P(S)(H)OC_4H_9$	$CH_3P(OC_4H_9)N(C_2H_5)_2$, H_2S	Ток H_2S, 100 °C, 150—300 *мм*, 4 *ч*	80	92—93/10	1,4840	0,9932	*273*
»	То же	$CH_3P(O)(H)OC_4H_9$, P_2S_5	70 °C, 2 *ч*	36,5	96—98/9	1,4840	0,9932	*274*
»	O-Пропиловый эфир этилтиофосфинистой кислоты $C_2H_5P(S)(H)OC_3H_7$	$C_2H_5PCl_2$, C_3H_7OH, H_2S	Бензол, 0—5 °C, $(C_2H_5)_3N$, из $C_2H_5PCl_2$ и C_3H_7OH получают $C_2H_5P(Cl)OC_3H_7$, который без выделения обрабатывают H_2S в присутствии C_5H_5N при 5—10 °C	53	96—97/16	1,4870	—	*272*
»	O-Изопропиловый эфир этилтиофосфинистой кислоты $C_2H_5P(S)(H)OC_3H_7$-*изо*	$C_2H_5PCl_2$, *изо*-C_3H_7OH, H_2S	Бензол, 0—5 °C, $(C_2H_5)_3N$, из $C_2H_5PCl_2$ и *изо*-C_3H_7OH получают $C_2H_5P(Cl)OC_3H_7$-*изо*, который без выделения обрабатывают H_2S в присутствии C_5H_5N при 5—10 °C	45	79/12	1,4742	—	*272*

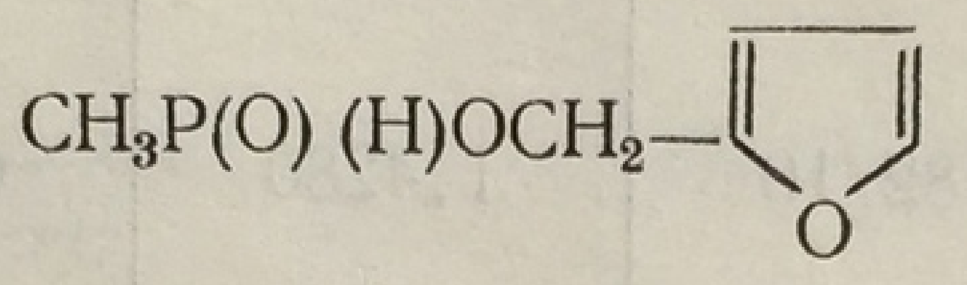
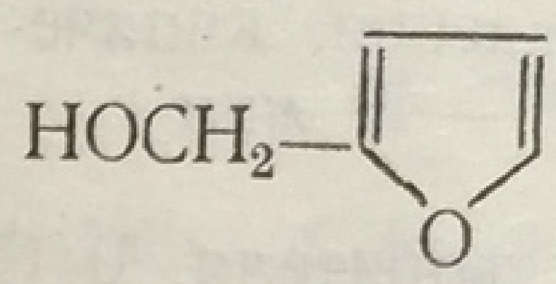
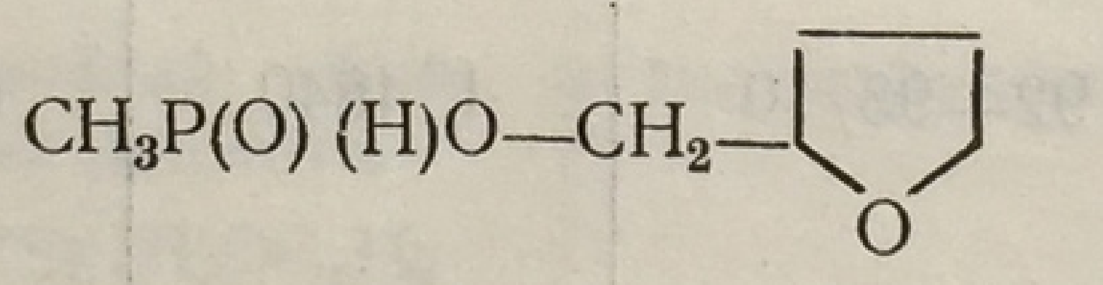
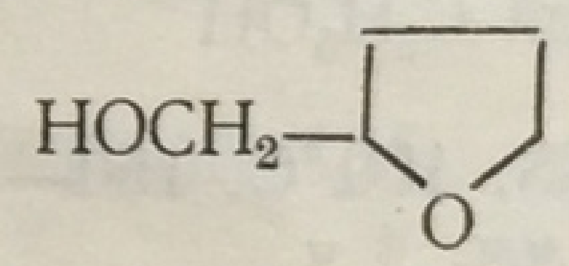
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_5H_{13}O_2P$	Изобутиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_4H_9$-*изо*	CH_3PCl_2, *изо*-C_4H_9OH
»	Пропиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_3H_7$	$C_2H_5PCl_2$, C_3H_7OH
»	То же	То же
»	Изопропиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_3H_7$-*изо*	$C_2H_5PCl_2$, *изо*-C_3H_7OH
$C_5H_{14}O_4P_2$	$[CH_3P(O)(H)OCH_2]_2CH_2$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $HO(CH_2)_3OH$
$C_5H_{13}OSP$	О-Бутиловый эфир метилтиофосфинистой кислоты $CH_3P(S)(H)OC_4H_9$	$CH_3P(OC_4H_9)N(C_2H_5)_2$, H_2S
»	То же	$CH_3P(O)(H)OC_4H_9$, P_2S_5
»	О-Пропиловый эфир этилтиофосфинистой кислоты $C_2H_5P(S)(H)OC_3H_7$	$C_2H_5PCl_2$, C_3H_7OH, H_2S
»	О-Изопропиловый эфир этилтиофосфинистой кислоты $C_2H_5P(S)(H)OC_3H_7$-*изо*	$C_2H_5PCl_2$, *изо*-C_3H_7OH, H_2S

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Прибавление 1,0—1,2 *моль* спирта и 0,5 *моль* $(C_2H_5)_3N$ в эфире к 0,5 *моль* CH_3PCl_2 в эфире при охлаждении, кипячение 30—40 *мин*	75—90	75—76/8	1,4270	0,9880	*160*
Без растворителя, 0 °С	47	81—82/10	1,4280	0,9937	*155*
Бензол, 0—5 °С	67	50—51/0,6	1,4276 (25 °С)	—	*156*
Без растворителя, 0 °С	42	69—70/10	1,4233	0,9822	*155*
160—180 °С, 5 *ч* в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	38,8	95—97/10^{-4}	1,4608	1,2147	*171*
Ток H_2S, 100 °С, 150—300 *мм*, 4 *ч*	80	92—93/10	1,4840	0,9932	*273*
70 °С, 2 *ч*	36,5	96—98/9	1,4840	0,9932	*274*
Бензол, 0—5 °С, $(C_2H_5)_3N$, из $C_2H_5PCl_2$ и C_3H_7OH получают $C_2H_5P(Cl)OC_3H_7$, который без выделения обрабатывают H_2S в присутствии C_5H_5N при 5—10 °С	53	96—97/16	1,4870	—	*272*
Бензол, 0—5 °С, $(C_2H_5)_3N$, из $C_2H_5PCl_2$ и *изо*-C_3H_7OH получают $C_2H_5P(Cl)OC_3H_7$-*изо*, который без выделения обрабатывают H_2S в присутствии C_5H_5N при 5—10 °С	45	79/12	1,4742	—	*272*

Продолжение

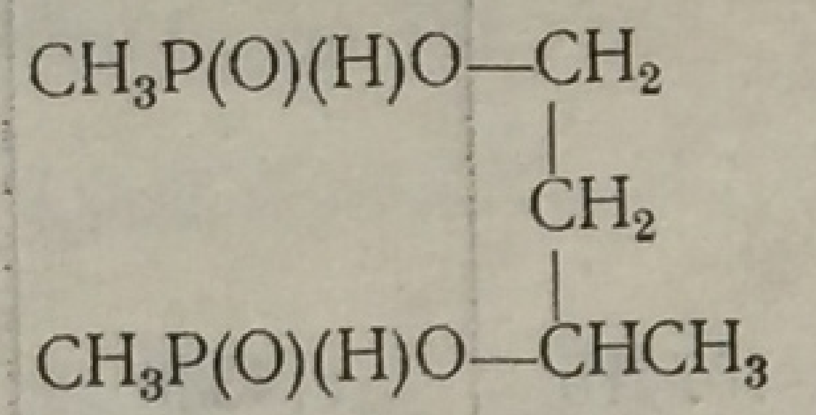
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
C_6								
$C_6H_9O_3P$	Фурфуриловый эфир метилфосфинистой кислоты 	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, 	Отгонка спирта, 150—185 °C, RONa	10	121—123/2	1,4674	1,1870	*276*
$C_6H_{11}O_2P$	Бутиловый эфир этинилфосфинистой кислоты $CH{\equiv}CP(O)(H)OC_4H_9$	$CH{\equiv}CP(OC_4H_9)_2$, $H_2O(H_2SO_4)$	Диоксан, 30 *мин*, 40 °C	78	65—66/1,5	1,4492	1,0322	*166, 167*
$C_6H_{13}O_2P$	Бутиловый эфир винилфосфинистой кислоты $CH_2{=}CHP(O)(H)OC_4H_9$	$CH_2{=}CHP(OC_4H_9)_2$, $H_2O(H_2SO_4)$	Диоксан 20 °C, 30 *мин*	92	50—51/2	1,4479	1,0040	*166, 167*
$C_6H_{13}O_3P$	Тетрагидрофурфуриловый эфир метилфосфинистой кислоты 	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, 	Отгонка спирта, 150—185 °C, RONa	69,7	129—131/7	1,4638	1,1525	*276*
$C_6H_{15}O_2P$	Изоамиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_5H_{11}$-*изо*	CH_3PCl_2, *изо*-$C_5H_{11}OH$	Прибавление 1,0—1,2 *моль* спирта и 0,5 *моль* $(C_2H_5)_3N$ в эфире к 0,5 *моль* CH_3PCl_2 в эфире при охлаждении, кипячение 30—40 *мин*	75—90	106—107/15	1,4330	0,9825	*160*
»	Бутиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_4H_9$	$C_2H_5PCl_2$, C_4H_9OH	Без растворителя, 0 °C	57	92—93/9	1,4311	0,9759	*155*
»	То же	То же	Бензол, 0—5 °C	70	68—69/0,5	1,4298 (25 °C)	—	*156*
»	»	$C_2H_5P(OC_4H_9)_2$, H_2O	Прибавление C_2H_5MgBr в эфире к $ClP(OC_4H_9)_2$ в эфире при —60 °C, затем обработка 5%-ным раствором NH_4Cl	53	94—95/10	1,4350	0,9769	*163*

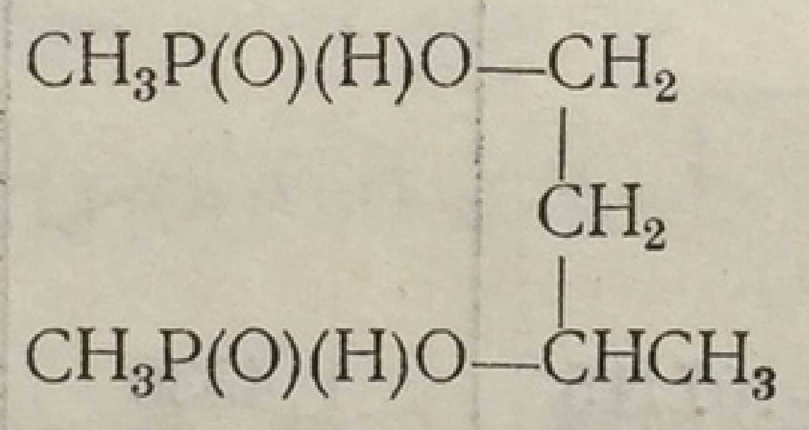
Полученное соединение		
суммарная формула	название, структурная формула	Исходные соединения
C_6		
$C_6H_9O_3P$	Фурфуриловый эфир метилфосфинистой кислоты 	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, 
$C_6H_{11}O_2P$	Бутиловый эфир этинилфосфинистой кислоты $CH{\equiv}CP(O)(H)OC_4H_9$	$CH{\equiv}CP(OC_4H_9)_2$, $H_2O(H_2SO_4)$
$C_6H_{13}O_2P$	Бутиловый эфир винилфосфинистой кислоты $CH_2{=}CHP(O)(H)OC_4H_9$	$CH_2{=}CHP(OC_4H_9)_2$, $H_2O(H_2SO_4)$
$C_6H_{13}O_3P$	Тетрагидрофурфуриловый эфир метилфосфинистой кислоты 	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, 
$C_6H_{15}O_2P$	Изоамиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_5H_{11}$-*изо*	CH_3PCl_2, *изо*-$C_5H_{11}OH$
»	Бутиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_4H_9$	$C_2H_5PCl_2$, C_4H_9OH
»	То же	То же
»	»	$C_2H_5P(OC_4H_9)_2$, H_2O

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Отгонка спирта, 150—185 °С, RONa	10	121—123/2	1,4674	1,1870	*276*
Диоксан, 30 *мин*, 40 °С	78	65—66/1,5	1,4492	1,0322	*166, 167*
Диоксан 20 °С, 30 *мин*	92	50—51/2	1,4479	1,0040	*166, 167*
Отгонка спирта, 150—185 °С, RONa	69,7	129—131/7	1,4638	1,1525	*276*
Прибавление 1,0—1,2 *моль* спирта и 0,5 *моль* $(C_2H_5)_3N$ в эфире к 0,5 *моль* CH_3PCl_2 в эфире при охлаждении, кипячение 30—40 *мин*	75—90	106—107/15	1,4330	0,9825	*160*
Без растворителя, 0 °С	57	92—93/9	1,4311	0,9759	*155*
Бензол, 0—5 °С	70	68—69/0,5	1,4298 (25 °С)	—	*156*
Прибавление C_2H_5MgBr в эфире к $ClP(OC_4H_9)_2$ в эфире при —60 °С, затем обработка 5%-ным раствором NH_4Cl	53	94—95/10	1,4350	0,9769	*163*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_6H_{15}O_2P$	Изобутиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_4H_9$-*изо*	$C_2H_5PCl_2$, *изо*-C_4H_9OH	Без растворителя, 0 °С	56,5	86—87/9	1,4300	0,9688	*155*
»	То же	То же	Бензол, 0—5 °С	70	63—64/0,7	1,4292 (25 °С)	—	*156*
»	Этиловый эфир бутилфосфинистой кислоты $C_4H_9P(O)(H)OC_2H_5$	$C_4H_9P(OC_2H_5)_2$, H_2O	Прибавление C_4H_9MgBr в эфире к $ClP(OC_2H_5)_2$ в эфире при —60 °С, затем обработка 5%-ным раствором NH_4Cl	54,6	49—49,5/1,5	1,4350	0,9834	*163*
»	То же	То же	Смешение реагентов	85	105/15	1,4302 (22 °С)	—	*168*
»	Этиловый эфир изобутилфосфинистой кислоты *изо*-$C_4H_9P(O)(H)OC_2H_5$	*изо*-$C_4H_9P(OC_2H_5)_2$, H_2O	Прибавление *изо*-C_4H_9MgBr в эфире к $ClP(OC_2H_5)_2$ в эфире при —60 °С, затем обработка 5%-ным раствором NH_4Cl	54	76—77/6	1,4310	0,9730	*163*
$C_6H_{16}O_4P_2$	 $CH_3P(O)(H)O{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}OP(O)(H)CH_3$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $HO(CH_2)_2CH(CH_3)OH$	160—180 °С, 5 *ч* в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	48,2	98—101/10^{-4}	1,4627	1,1940	*171*
»	Диметиловый эфир тетраметилендифосфинистой кислоты $CH_3O(H)(O)P(CH_2)_4P(O)(H)OCH_3$	$(CH_3O)_2P(CH_2)_4P(OCH_3)_2$, $H_2O(HCl)$	Смешение реагентов	—	108—115/1	1,4732 (22 °С)	—	*266*
$C_6H_{16}O_5P_2$	$[CH_3P(O)(H)O(CH_2)_2]_2O$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $(HOCH_2CH_2)_2O$	160—180 °С, 5 *ч* в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	53	113—115/10^{-4}	1,4694	1,2437	*171*
$C_6H_{15}OSP$	О-Бутиловый эфир этилтиофосфинистой кислоты $C_2H_5P(S)(H)OC_4H_9$	$C_2H_5(C_4H_9O)PCl$, H_2S	Эфир, пиридин, охлаждение	50	107—108/15	1,4840 (25 °С)	0,9030	*146*
»	То же	$C_2H_5PCl_2$, C_4H_9OH, H_2S	Бензол, 0—5 °С, $(C_2H_5)_3N$, из $C_2H_5PCl_2$ и C_4H_9OH получают $C_2H_5P(Cl)OC_4H_9$, который без выделения обрабатывают H_2S в присутствии C_5H_5N при 5—10 °С	45	108/15	1,4830	—	*272*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_6H_{15}O_2P$	Изобутиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_4H_9$-*изо*	$C_2H_5PCl_2$, *изо*-C_4H_9OH
»	То же	То же
»	Этиловый эфир бутилфосфинистой кислоты $C_4H_9P(O)(H)OC_2H_5$	$C_4H_9P(OC_2H_5)_2$, H_2O
»	То же	То же
»	Этиловый эфир изобутилфосфинистой кислоты *изо*-$C_4H_9P(O)(H)OC_2H_5$	*изо*-$C_4H_9P(OC_2H_5)_2$, H_2O
$C_6H_{16}O_4P_2$	 $\begin{array}{l}CH_3P(O)(H)O{-}CH_2\\ \qquad\qquad\qquad\quad \vert\\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_2\\ \qquad\qquad\qquad\quad \vert\\ CH_3P(O)(H)O{-}CHCH_3\end{array}$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $HO(CH_2)_2CH(CH_3)OH$
»	Диметиловый эфир тетраметилендифосфинистой кислоты $CH_3O(H)(O)P(CH_2)_4P(O)(H)OCH_3$	$(CH_3O)_2P(CH_2)_4P(OCH_3)_2$, $H_2O(HCl)$
$C_6H_{16}O_5P_2$	$[CH_3P(O)(H)O(CH_2)_2]_2O$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $(HOCH_2CH_2)_2O$
$C_6H_{15}OSP$	О-Бутиловый эфир этилтиофосфинистой кислоты $C_2H_5P(S)(H)OC_4H_9$	$C_2H_5(C_4H_9O)PCl$, H_2S
»	То же	$C_2H_5PCl_2$, C_4H_9OH, H_2S

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Без растворителя, 0 °С	56,5	86—87/9	1,4300	0,9688	*155*
Бензол, 0—5 °С	70	63—64/0,7	1,4292 (25 °С)	—	*156*
Прибавление C_4H_9MgBr в эфире к $ClP(OC_2H_5)_2$ в эфире при —60 °С, затем обработка 5%-ным раствором NH_4Cl	54,6	49—49,5/1,5	1,4350	0,9834	*163*
Смешение реагентов	85	105/15	1,4302 (22 °С)	—	*168*
Прибавление *изо*-C_4H_9MgBr в эфире к $ClP(OC_2H_5)_2$ в эфире при —60 °С, затем обработка 5%-ным раствором NH_4Cl	54	76—77/6	1,4310	0,9730	*163*
160—180 °С, 5 *ч* в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	48,2	$98—101/10^{-4}$	1,4627	1,1940	*171*
Смешение реагентов	—	108—115/1	1,4732 (22 °С)	—	*266*
160—180 °С, 5 *ч* в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	53	$113—115/10^{-4}$	1,4694	1,2437	*171*
Эфир, пиридин, охлаждение	50	107—108/15	1,4840 (25 °С)	0,9030	*146*
Бензол, 0—5 °С, $(C_2H_5)_3N$, из $C_2H_5PCl_2$ и C_4H_9OH получают $C_2H_5P(Cl)OC_4H_9$, который без выделения обрабатывают H_2S в присутствии C_5H_5N при 5—10 °С	45	108/15	1,4830	—	*272*

Продолжение

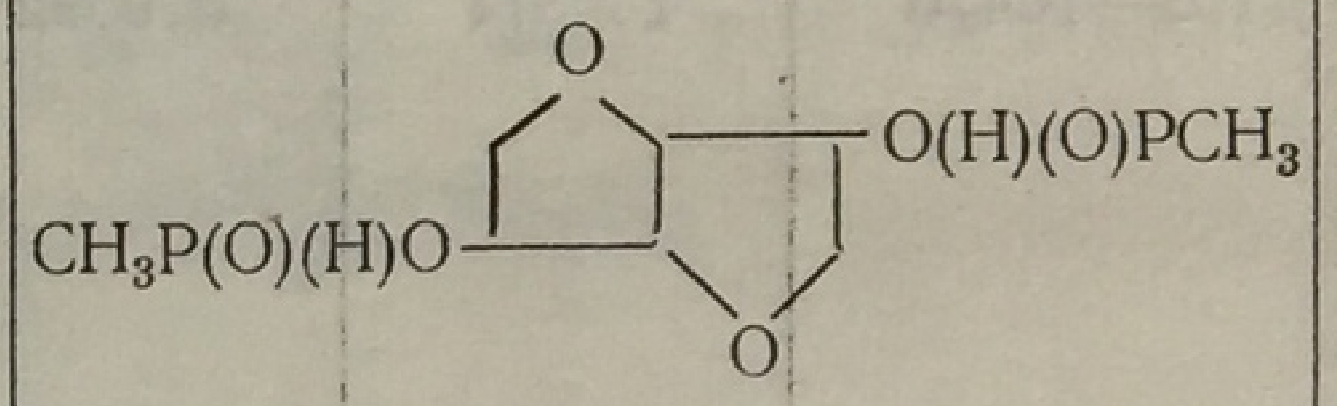
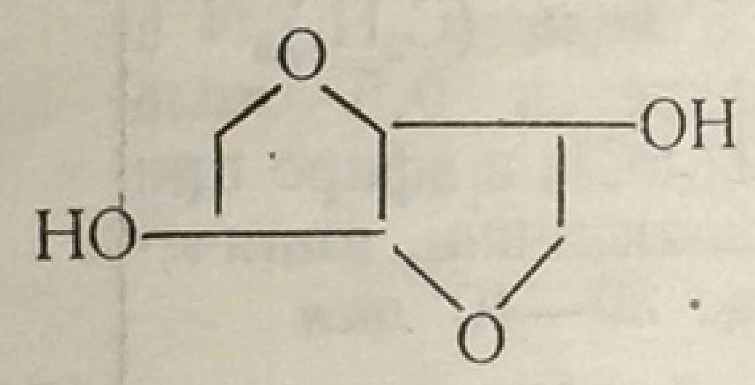
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
C_7								
$C_7H_9O_2P$	Метиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OCH_3$	$C_6H_5PCl_2$, CH_3OH	Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к CH_3OH	66	91—93/1	1,5322	1,1770	*158, 287*
»	То же	$C_6H_5P(O)(H)OH$, CH_2N_2	Эфир—метиловый спирт, 20 °С	40—50	91—93/1,0	—	—	*283*
$C_7H_{15}O_2P$	Циклогексиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_6H_{11}$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $C_6H_{11}OH$	150—180 °С, 5 *ч*, в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	24,7	117—118/10	1,4645	1,0422	*170*
»	Бутиловый эфир аллилфосфинистой кислоты $CH_2{=}CHCH_2P(O)(H)OC_4H_9$	$CH_2{=}CHCH_2P(OC_4H_9)_2$, $H_2O(H_2SO_4)$	Диоксан, 20 °С, 30 *мин*	87	68—68,5/1,5	1,4495	0,9862	*167*
$C_7H_{17}O_2P$	Гексиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_6H_{13}$	CH_3PCl_2, $C_6H_{13}OH$	Прибавление 1,0—1,2 *моль* спирта и 0,5 *моль* $(C_2H_5)_3N$ в эфире к 0,5 *моль* CH_3PCl_2 в эфире при охлаждении, кипячение 30—40 *мин*	75—90	103—104/6	1,4371	0,9592	*160*
»	То же	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $C_6H_{13}OH$	150—180 °С, 5 *ч* в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	71,5	117—119/12	1,4320	0,9700	*170*
»			То же (125—130 °С)	22	92—94/10	1,4320	0,9728	*170*
»	1-Метилнеопентиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OCH(CH_3)C(CH_3)_3$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $(CH_3)_3CCH(CH_3)OH$						
»	Бутиловый эфир пропилфосфинистой кислоты $C_3H_7P(O)(H)OC_4H_9$	$C_3H_7P(OC_4H_9)_2$, H_2O	Прибавление C_3H_7MgBr в эфире к $ClP(OC_4H_9)_2$ в эфире при —60 °С, затем обработка 5%-ным раствором NH_4Cl	60	67—67,5/2	1,4347	0,9635	*163*
»	Бутиловый эфир изопропилфосфинистой кислоты *изо*-$C_3H_7P(O)(H)OC_4H_9$	*изо*-$C_3H_7P(OC_4H_9)_2$, H_2O	То же (прибавление *изо*-C_3H_7MgBr)	59,1	58,5—60,2/2,5	1,4321	0,9581	*163*
$C_7H_8ClO_2P$	Метиловый эфир *м*-хлорфенилфосфинистой кислоты *м*-$ClC_6H_4P(O)(H)OCH_3$	*м*-$ClC_6H_4P(O)(H)OH$, CH_2N_2	Эфир—метиловый спирт, 20 °С	40—50	88/0,25	—	—	*283*

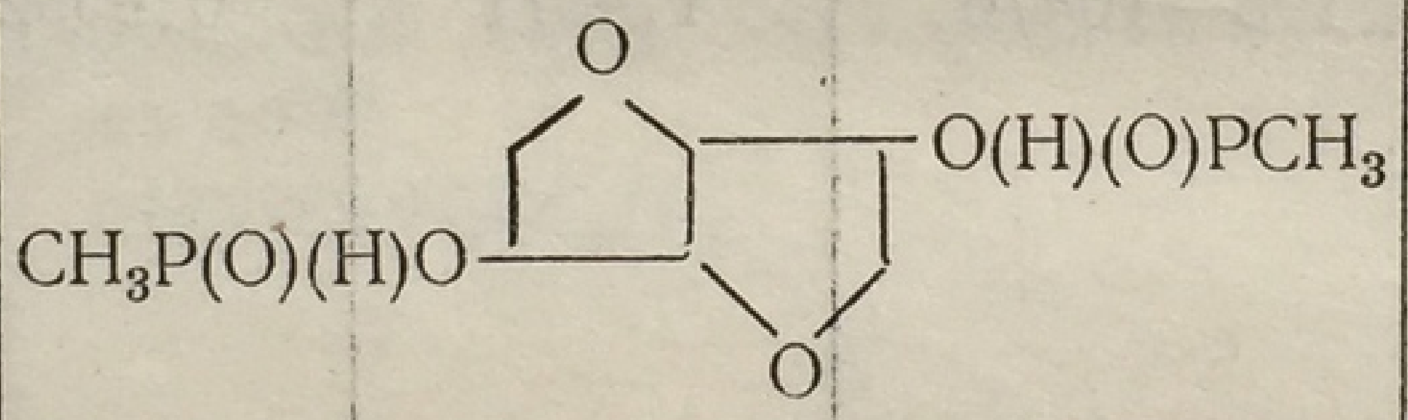
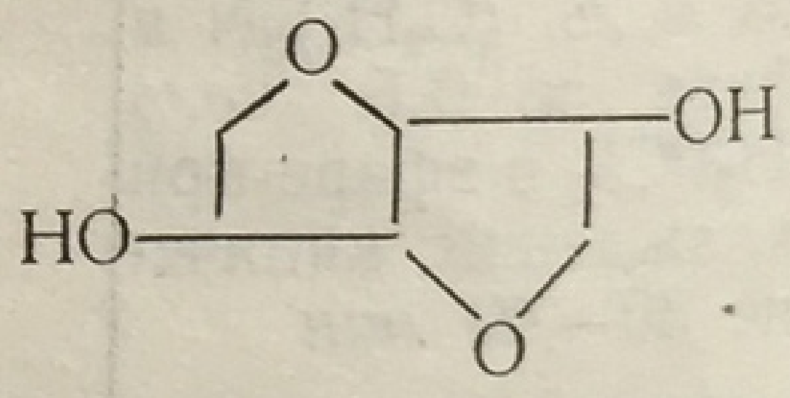
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
C_7		
$C_7H_9O_2P$	Метиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OCH_3$	$C_6H_5PCl_2$, CH_3OH
»	То же	$C_6H_5P(O)(H)OH$, CH_2N_2
$C_7H_{15}O_2P$	Циклогексиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_6H_{11}$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $C_6H_{11}OH$
»	Бутиловый эфир аллилфосфинистой кислоты $CH_2{=}CHCH_2P(O)(H)OC_4H_9$	$CH_2{=}CHCH_2P(OC_4H_9)_2$, $H_2O(H_2SO_4)$
$C_7H_{17}O_2P$	Гексиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_6H_{13}$	CH_3PCl_2, $C_6H_{13}OH$
»	То же	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $C_6H_{13}OH$
»	1-Метилнеопентиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OCH(CH_3)C(CH_3)_3$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $(CH_3)_3CCH(CH_3)OH$
»	Бутиловый эфир пропилфосфинистой кислоты $C_3H_7P(O)(H)OC_4H_9$	$C_3H_7P(OC_4H_9)_2$, H_2O
»	Бутиловый эфир изопропилфосфинистой кислоты *изо*-$C_3H_7P(O)(H)OC_4H_9$	*изо*-$C_3H_7P(OC_4H_9)_2$, H_2O
$C_7H_8ClO_2P$	Метиловый эфир *м*-хлорфенилфосфинистой кислоты *м*-$ClC_6H_4P(O)(H)OCH_3$	*м*-$ClC_6H_4P(O)(H)OH$, CH_2N_2

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к CH_3OH	66	91—93/1	1,5322	1,1770	*158, 287*
Эфир—метиловый спирт, 20 °С	40—50	91—93/1,0	—	—	*283*
150—180 °С, 5 *ч*, в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	24,7	117—118/10	1,4645	1,0422	*170*
Диоксан, 20 °С, 30 *мин*	87	68—68,5/1,5	1,4495	0,9862	*167*
Прибавление 1,0—1,2 *моль* спирта и 0,5 *моль* $(C_2H_5)_3N$ в эфире к 0,5 *моль* CH_3PCl_2 в эфире при охлаждении, кипячение 30—40 *мин*	75—90	103—104/6	1,4371	0,9592	*160*
150—180 °С, 5 *ч* в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	71,5	117—119/12	1,4320	0,9700	*170*
То же (125—130 °С)	22	92—94/10	1,4320	0,9728	*170*
Прибавление C_3H_7MgBr в эфире к $ClP(OC_4H_9)_2$ в эфире при —60 °С, затем обработка 5%-ным раствором NH_4Cl	60	67—67,5/2	1,4347	0,9635	*163*
То же (прибавление *изо*-C_3H_7MgBr)	59,1	58,5—60,2/2,5	1,4321	0,9581	*163*
Эфир—метиловый спирт, 20 °С	40—50	88/0,25	—	—	*283*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_7H_8BrO_2P$	Метиловый эфир *м*-бромфенилфосфинистой кислоты *м*-$BrC_6H_4P(O)(H)OCH_3$	*м*-$BrC_6H_4P(O)(H)OH$, CH_2N_2	Эфир—метиловый спирт, 20 °С	40—50	123—124/0,15	—	—	*283*
C_8								
$C_8H_{11}O_2P$	Этиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_2H_5$	$C_6H_5PCl_2$, C_2H_5OH	Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к спирту	84	94—95/1	1,5231	1,1291	*158, 218*
»	То же	$C_6H_5P(OC_2H_5)_2$, $H_2O(HCl)$	Смешение реагентов	68	109/1,5	1,5210	—	*168*
		$C_6H_5P(O)(H)OH$, $(C_2H_5O)_3P$	100—120 °С, 1 *ч*	50	78—80/0,5	1,5199	1,1186	*287*
$C_8H_{19}O_2P$	Гексиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_6H_{13}$	$C_2H_5PCl_2$, $C_6H_{13}OH$	Без растворителя, 0 °С	53,7	87—88/1,5	1,4374	0,9511	*155*
$C_8H_{16}O_6P_2$		$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, 	160—180 °С, 5 *ч*, в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	34	124—127/10^{-4}	1,5087	—	*171*
$C_8H_{20}O_4P_2$	Диэтиловый эфир тетраметилендифосфинистой кислоты $C_2H_5O(H)(O)P(CH_2)_4P(O)(H)OC_2H_5$	$(C_2H_5O)_2P(CH_2)_4P(OC_2H_5)$, $H_2O(HCl)$	Смешение реагентов	—	—	—	—	*266*
$C_8H_{10}O_2ClP$	β-Хлорэтиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OCH_2CH_2Cl$	$C_6H_5P(OCH_2CH_2Cl)_2$, $C_6H_5P(O)(H)OH$	100—160 °С, 1—4 *ч*	—	—	1,5510 (25 °С)	—	*169*
$C_8H_{11}OSP$	О-Этиловый эфир фенилтиофосфинистой кислоты $C_6H_5P(S)(H)OC_2H_5$	$C_6H_5PCl_2$, C_2H_5OH, H_2S	Бензол, 0—5 °С, $(C_2H_5)_3N$, из $C_6H_5PCl_2$ и C_2H_5OH получают $C_6H_5P(Cl)OC_2H_5$, который без выделения обрабатывают H_2S в присутствии C_5H_5N при 5—10 °С	45	82—83/0,4	1,5432	—	*272*
»	То же	$C_6H_5P(O)(H)OC_2H_5$, P_2S_5	70—75 °С, 2,5 *ч*	36—40	135—136/3	1,5696	—	*274*
$C_8H_{17}OSP$	О-Этиловый эфир циклогексилтиофосфинистой кислоты $C_6H_{11}P(S)(H)OC_2H_5$	$C_2H_5O(C_6H_{11})PCl$, H_2S	Эфир, пиридин, охлаждение	—	72—73/0,08	—	—	*149*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_7H_8BrO_2P$	Метиловый эфир *м*-бромфенилфосфинистой кислоты *м*-$BrC_6H_4P(O)(H)OCH_3$	*м*-$BrC_6H_4P(O)(H)OH$, CH_2N_2
C_8		
$C_8H_{11}O_2P$	Этиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_2H_5$	$C_6H_5PCl_2$, C_2H_5OH
»	То же	$C_6H_5P(OC_2H_5)_2$, $H_2O(HCl)$ $C_6H_5P(O)(H)OH$, $(C_2H_5O)_3P$
$C_8H_{19}O_2P$	Гексиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_6H_{13}$	$C_2H_5PCl_2$, $C_6H_{13}OH$
$C_8H_{16}O_6P_2$		$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, 
$C_8H_{20}O_4P_2$	Диэтиловый эфир тетраметилендифосфинистой кислоты $C_2H_5O(H)(O)P(CH_2)_4P(O)(H)OC_2H_5$	$(C_2H_5O)_2P(CH_2)_4P(OC_2H_5)$, $H_2O(HCl)$
$C_8H_{10}O_2ClP$	β-Хлорэтиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OCH_2CH_2Cl$	$C_6H_5P(OCH_2CH_2Cl)_2$, $C_6H_5P(O)(H)OH$
$C_8H_{11}OSP$	О-Этиловый эфир фенилтиофосфинистой кислоты $C_6H_5P(S)(H)OC_2H_5$	$C_6H_5PCl_2$, C_2H_5OH, H_2S
»	То же	$C_6H_5P(O)(H)OC_2H_5$, P_2S_5
$C_8H_{17}OSP$	О-Этиловый эфир циклогексилтиофосфинистой кислоты $C_6H_{11}P(S)(H)OC_2H_5$	$C_2H_5O(C_6H_{11})PCl$, H_2S

Исходные соединения

м-$BrC_6H_4P(O)(H)OH$, CH_2N_2

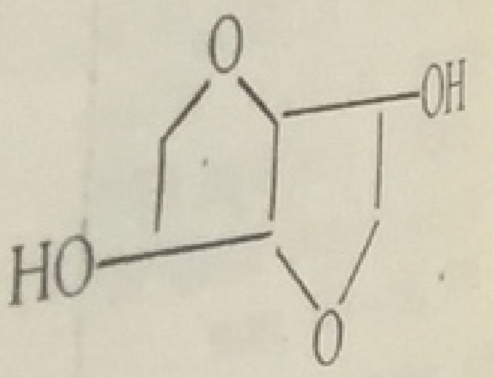
$C_6H_5PCl_2$, C_2H_5OH

$C_6H_5P(OC_2H_5)_2$, $H_2O(HCl)$

$C_6H_5P(O)(H)OH$, $(C_2H_5O)_3P$

$C_2H_5PCl_2$, $C_6H_{13}OH$

$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$,



$(C_2H_5O)_2P(CH_2)_4P(OC_2H_5)_2$, $H_2O(HCl)$

$C_6H_5P(OCH_2CH_2Cl)_2$, $C_6H_5P(O)(H)OH$

$C_6H_5PCl_2$, C_2H_5OH, H_2S

$C_6H_5P(O)(H)OC_2H_5$, P_2S_5

$C_2H_5O(C_6H_{11})PCl$, H_2S

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Эфир—метиловый спирт, 20 °C	40—50	123—124/0,15	—	—	*283*
Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к спирту	84	94—95/1	1,5231	1,1291	*158, 218*
Смешение реагентов	68	109/1,5	1,5210	—	*168*
100—120 °C, 1 *ч*	50	78—80/0,5	1,5199	1,1186	*287*
Без растворителя, 0 °C	53,7	87—88/1,5	1,4374	0,9511	*155*
160—180 °C, 5 *ч*, в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	34	124—127/10^{-4}	1,5087	—	*171*
Смешение реагентов	—	—	—	—	*266*
100—160 °C, 1—4 *ч*	—	—	1,5510 (25 °C)	—	*169*
Бензол, 0—5 °C, $(C_2H_5)_3N$, из $C_6H_5PCl_2$ и C_2H_5OH получают $C_6H_5P(Cl)OC_2H_5$, который без выделения обрабатывают H_2S в присутствии C_5H_5N при 5—10 °C	45	82—83/0,4	1,5432	—	*272*
70—75 °C, 2,5 *ч*	36—40	135—136/3	1,5696	—	*274*
Эфир, пиридин, охлаждение	—	72—73/0,08	—	—	*149*

Продолжение

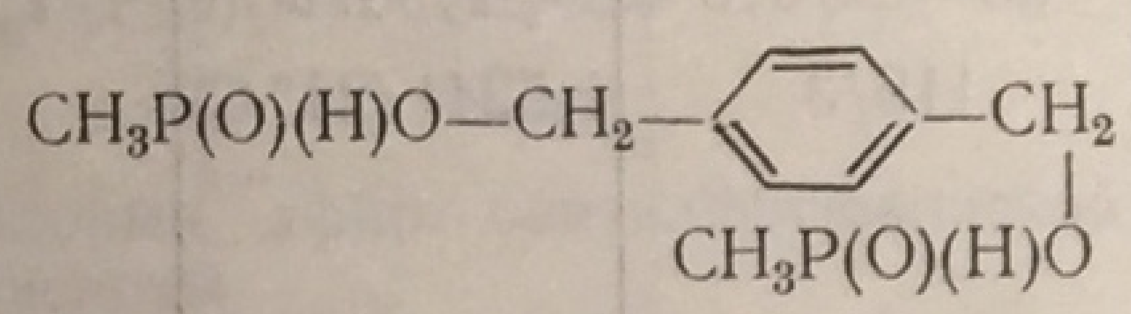
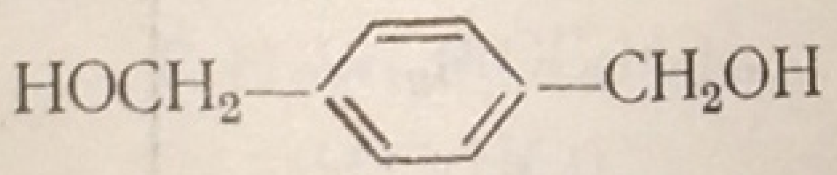
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_8H_{19}O_2SP$	Бутиловый эфир 2-этилмеркаптоэтилфосфинистой кислоты $C_2H_5SCH_2CH_2P(O)(H)OC_4H_9$	$C_4H_9O(CH_2{=}CH)PHO$, C_2H_5SH	Триэтиламин, 100 °С, 5 *ч*	88	118/2	1,4810	1,0451	*167*
C_9								
$C_9H_{13}O_2P$	Бензиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OCH_2C_6H_5$	$C_2H_5PCl_2$, $C_6H_5CH_2OH$	Прибавление 1 *моль* $C_6H_5CH_2OH$, 1 *моль* $(CH_3)_2NC_6H_5$ и затем еще 1 *моль* $C_6H_5CH_2OH$ к $C_2H_5PCl_2$ при охлаждении в бензоле	—	90—95/0,1	—	—	*34*
»	Пропиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_3H_7$	$C_6H_5P(O)(H)OH$, $(C_3H_7O)_3P$	100—120 °С, 1 *ч*	70	86—100/0,5	1,5140	1,0937	*287*
$C_9H_{12}DO_2P$	Пропиловый эфир фенилдейтерофосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(D)OC_3H_7$	$C_6H_5P(OC_3H_7)$, D_2O	70—80 °С, 1 *ч*, в присутствии $C_6H_5PCl_2$	—	94—95/0,5	1,5168	1,1044	*287*
$C_9H_{13}O_2P$	Изопропиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_3H_7$-*изо*	$C_6H_5PCl_2$, *изо*-C_3H_7OH	Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к *изо*-C_3H_7OH	70	106—107/1	1,5111	1,0922	*158*
»	То же	$C_6H_5P(O)(H)OH$, (*изо*-$C_3H_7O)_3P$	100—120 °С, 1 *ч*	—	80—82/0,5	1,5075	1,0869	*287*
»	Этиловый эфир бензилфосфинистой кислоты $C_6H_5CH_2P(O)(H)OC_2H_5$	$C_6H_5CH_2P(OC_2H_5)_2$, $H_2O(HCl)$	Смешение реагентов	—	119/3	1,5241 (21° С)	—	*168*
$C_9H_{21}O_2P$	Октиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_8H_{17}$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $C_8H_{17}OH$	150—180 °С, 5 *ч*, в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	65	108—111/2	1,4378	0,9359	*170*
»	*втор*-Октиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_8H_{17}$-*втор*	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, *втор*-$C_8H_{17}OH$	То же	43,5	90—92/0,5	1,4334	0,9359	*170*
»	Гептиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_7H_{15}$	$C_2H_5PCl_2$, $C_7H_{15}OH$	Без растворителя, 0 °С	42	99—100/4	1,4395	0,9386	*155*
$C_9H_{13}OSP$	О-Пропиловый эфир фенилтиофосфинистой кислоты $C_6H_5P(S)(H)OC_3H_7$	$C_6H_5P(OC_3H_7)N(C_2H_5)_2$, H_2S	Ток H_2S, 100 °С, 150—300 *мм*, 4 *ч*	60	60/0,03	1,5632	1,1082	*273*

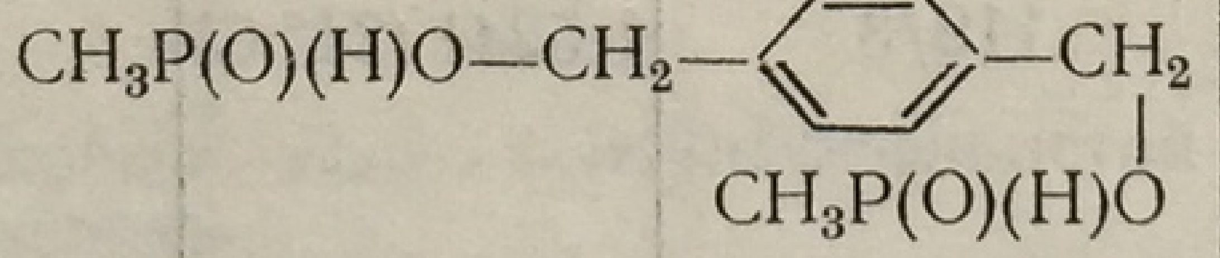
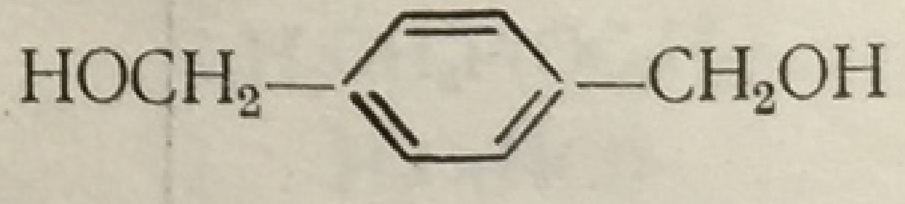
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_8H_{19}O_2SP$	Бутиловый эфир 2-этилмеркаптоэтилфосфинистой кислоты $C_2H_5SCH_2CH_2P(O)(H)OC_4H_9$	$C_4H_9O(CH_2{=}CH)PHO$, C_2H_5SH
C_9		
$C_9H_{13}O_2P$	Бензиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OCH_2C_6H_5$	$C_2H_5PCl_2$, $C_6H_5CH_2OH$
»	Пропиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_3H_7$	$C_6H_5P(O)(H)OH$, $(C_3H_7O)_3P$
$C_9H_{12}DO_2P$	Пропиловый эфир фенилдейтерофосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(D)OC_3H_7$	$C_6H_5P(OC_3H_7)$, D_2O
$C_9H_{13}O_2P$	Изопропиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_3H_7$-*изо*	$C_6H_5PCl_2$, *изо*-C_3H_7OH
»	То же	$C_6H_5P(O)(H)OH$, (*изо*-$C_3H_7O)_3P$
»	Этиловый эфир бензилфосфинистой кислоты $C_6H_5CH_2P(O)(H)OC_2H_5$	$C_6H_5CH_2P(OC_2H_5)_2$, $H_2O(HCl)$
$C_9H_{21}O_2P$	Октиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_8H_{17}$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $C_8H_{17}OH$
»	*втор*-Октиловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_8H_{17}$-*втор*	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, *втор*-$C_8H_{17}OH$
»	Гептиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_7H_{15}$	$C_2H_5PCl_2$, $C_7H_{15}OH$
$C_9H_{13}OSP$	O-Пропиловый эфир фенилтиофосфинистой кислоты $C_6H_5P(S)(H)OC_3H_7$	$C_6H_5P(OC_3H_7)N(C_2H_5)_2$, H_2S

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Триэтиламин, 100 °С, 5 *ч*	88	118/2	1,4810	1,0451	*167*
Прибавление 1 *моль* $C_6H_5CH_2OH$, 1 *моль* $(CH_3)_2NC_6H_5$ и затем еще 1 *моль* $C_6H_5CH_2OH$ к $C_2H_5PCl_2$ при охлаждении в бензоле	—	90—95/0,1	—	—	*34*
100—120 °С, 1 *ч*	70	86—100/0,5	1,5140	1,0937	*287*
70—80 °С, 1 *ч*, в присутствии $C_6H_5PCl_2$	—	94—95/0,5	1,5168	1,1044	*287*
Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к *изо*-C_3H_7OH	70	106—107/1	1,5111	1,0922	*158*
100—120 °С, 1 *ч*	—	80—82/0,5	1,5075	1,0869	*287*
Смешение реагентов	—	119/3	1,5241 (21° С)	—	*168*
150—180 °С, 5 *ч*, в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	65	108—111/2	1,4378	0,9359	*170*
То же	43,5	90—92/0,5	1,4334	0,9359	*170*
Без растворителя, 0 °С	42	99—100/4	1,4395	0,9386	*155*
Ток H_2S, 100 °С, 150—300 *мм*, 4 *ч*	60	60/0,03	1,5632	1,1082	*273*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
C_{10}								
$C_{10}H_{15}O_2P$	Бутиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_4H_9$	$C_6H_5P(OC_4H_9)_2$, H_2O	Прибавление C_6H_5MgBr в эфире к $ClP(OC_4H_9)_2$ в эфире при —60 °C, затем обработка 5%-ным раствором NH_4Cl	58,1	99,2—100/1	1,5144	1,0758	*163*
»	То же	$C_6H_5P(O)(H)OH$, $(C_4H_9O)_3P$	100—120 °C, 1 *ч*	25	105/0,5	1,5116	1,0627	*287*
»	»	$C_6H_5P(O)(H)OH$, C_4H_9OH	Нагревание в бензоле в присутствии H_2SO_4 или CH_3COOK, температура в бане 105—110 °C (15 *ч*) и 130—135 °C (8 *ч*)	71,5	110—120/10^{-4} (температура в бане)	1,5099	—	*271*
»	»	$C_6H_5PCl_2$, C_4H_9OH	Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к C_4H_9OH при 5—10 °C	70—75	149/3	1,5045 (29 °C)	1,0695 (29 °C)	*159*, *157*
»	Изобутиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_4H_9$-*изо*	$C_6H_5PCl_2$, *изо*-C_4H_9OH	То же	88	112—113/1	1,5081	1,0675	*158*
»	То же	$C_6H_5P(O)(H)OH$, (*изо*-$C_4H_9O)_3P$	100—120 °C, 1 *ч*	—	85—87/0,5	1,5080	1,0673	*287*
$C_{10}H_{16}O_4P_2$		$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, 	160—180 °C, 5 *ч*, в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	20,8	118—123/10^{-4}	1,4840	1,1892	*171*
$C_{10}H_{23}O_2P$	Нониловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_9H_{19}$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $C_9H_{19}OH$	То же	69	123—127/1	1,4391	0,9305	*170*
$C_{10}H_{23}O_2P$	Октиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_8H_{17}$	$C_2H_5PCl_2$, $C_8H_{17}OH$	Без растворителя, 0 °C	52	102—103/1	1,4440	0,9320	*155*
$C_{10}H_{24}O_4P_2$	Диэтиловый эфир гексаметилендифосфинистой кислоты $C_2H_5O(H)(O)P(CH_2)_6P(O)(H)OC_2H_5$	$(C_2H_5O)_2P(CH_2)_6P(OC_2H_5)_2$, $H_2O(HCl)$	Смешение реагентов	100	—	—	—	*266*
$C_{10}H_{15}OSP$	О-Бутиловый эфир фенилтиофосфинистой кислоты $C_6H_5P(S)(H)OC_4H_9$	$C_6H_5P(OC_4H_9)N(C_2H_5)_2$, H_2S	Ток H_2S, 100 °C, 150—300 *мм*, 4 *ч*	76	75/0,03	1,5530	1,0894	*273*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
C_{10}		
$C_{10}H_{15}O_2P$	Бутиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_4H_9$	$C_6H_5P(OC_4H_9)_2$, H_2O
»	То же	$C_6H_5P(O)(H)OH$, $(C_4H_9O)_3P$
»	»	$C_6H_5P(O)(H)OH$, C_4H_9OH
»	»	$C_6H_5PCl_2$, C_4H_9OH
»	Изобутиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_4H_9$-*изо*	$C_6H_5PCl_2$, *изо*-C_4H_9OH
»	То же	$C_6H_5P(O)(H)OH$, (*изо*-$C_4H_9O)_3P$
$C_{10}H_{16}O_4P_2$		$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, 
$C_{10}H_{23}O_2P$	Нониловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_9H_{19}$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $C_9H_{19}OH$
$C_{10}H_{23}O_2P$	Октиловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_8H_{17}$	$C_2H_5PCl_2$, $C_8H_{17}OH$
$C_{10}H_{24}O_4P_2$	Диэтиловый эфир гексаметилендифосфинистой кислоты $C_2H_5O(H)(O)P(CH_2)_6P(O)(H)OC_2H_5$	$(C_2H_5O)_2P(CH_2)_6P(OC_2H_5)_2$, $H_2O(HCl)$
$C_{10}H_{15}OSP$	О-Бутиловый эфир фенилтиофосфинистой кислоты $C_6H_5P(S)(H)OC_4H_9$	$C_6H_5P(OC_4H_9)N(C_2H_5)_2$, H_2S

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Прибавление C_6H_5MgBr в эфире к $ClP(OC_4H_9)_2$ в эфире при —60 °С, затем обработка 5%-ным раствором NH_4Cl	58,1	99,2—100/1	1,5144	1,0758	*163*
100—120 °С, 1 *ч*	25	105/0,5	1,5116	1,0627	*287*
Нагревание в бензоле в присутствии H_2SO_4 или CH_3COOK, температура в бане 105—110 °С (15 *ч*) и 130—135 °С (8 *ч*)	71,5	110—120/10^{-4} (температура в бане)	1,5099	—	*271*
Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к C_4H_9OH при 5—10 °С	70—75	149/3	1,5045 (29 °С)	1,0695 (29 °С)	*159*, *157*
То же	88	112—113/1	1,5081	1,0675	*158*
100—120 °С, 1 *ч*	—	85—87/0,5	1,5080	1,0673	*287*
160—180 °С, 5 *ч*, в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	20,8	118—123/10^{-4}	1,4840	1,1892	*171*
То же	69	123—127/1	1,4391	0,9305	*170*
Без растворителя, 0 °С	52	102—103/1	1,4440	0,9320	*155*
Смешение реагентов	100	—	—	—	*266*
Ток H_2S, 100 °С, 150—300 *мм*, 4 *ч*	76	75/0,03	1,5530	1,0894	*273*

Продолжени

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{10}H_{24}O_2NP$	Бутиловый эфир 2-диэтиламиноэтилфосфинистой кислоты $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2P(O)(H)OC_4H_9$	$CH_2{=}CHP(O)(H)OC_4H_9$, $(C_2H_5)_2NH$	Смешение реагентов	59	107,5—108/1	1,4520	0,9578	*217*
C_{11}								
»	То же							
$C_{11}H_{17}O_2P$	Изоамиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_5H_{11}$-*изо*]	$C_6H_5PCl_2$, *изо*-$C_5H_{11}OH$	Прибавление $C_6H_5PCl_2$ в эфире при температуре от —8 до +7 °С к *изо*-$C_5H_{11}OH$ и $(C_2H_5)_3N$ в эфире, выдержка 2 *ч* при 20 °С	64	138—139/3	1,5055	1,0502	*161*
»	Бутиловый эфир бензилфосфинистой кислоты $C_6H_5CH_2P(O)(H)OC_4H_9$	$C_6H_5CH_2P(OC_4H_9)_2$, H_2O	Прибавление $C_6H_5CH_2MgCl$ в эфире к $ClP(OC_4H_9)_2$ в эфире при —60 °С, затем обработка 5%-ным раствором NH_4Cl	58,4	113—115,2/2	1,5160	1,0646	*163*
$C_{11}H_{25}O_2P$	Дециловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_{10}H_{21}$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $C_{10}H_{21}OH$	150—180 °С, 5 *ч*, в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	68,3	132—135/2	1,4421	0,9208	*170*
»	Нониловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_9H_{19}$	$C_2H_5PCl_2$, $C_9H_{19}OH$	Без растворителя, 0 °С	59	122—123/4	1,4431	0,9230	*155*
$C_{11}H_{24}O_2NP$	Бутиловый эфир 2-пиперидиноэтилфосфинистой кислоты $C_5H_{10}NCH_2CH_2P(O)(H)OC_4H_9$	$CH_2{=}CHP(O)(H)OC_4H_9$, $C_5H_{10}NH$	Смешение реагентов	77,5	126—126,5/1	1,4730	1,0056	*217*
»	То же	$C_5H_{10}NCH_2CH_2P(OC_4H_9)_2$, H_2O	Диоксан, 50—60 °С, 3 *ч*	~100	125—126/1,5	1,4730	1,0032	*217*
C_{12}								
$C_{12}H_{11}O_2P$	Фениловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_6H_5$	$C_6H_5P(OC_6H_5)_2$, $C_6H_5P(O)(H)OH$	100—160 °С, 1—4 *ч*	—	—	1,5924 (25 °С)	—	*169*
$C_{12}H_{19}O_2P$	Гексиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_6H_{13}$	$C_6H_5PCl_2$, $C_6H_{13}OH$	Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к $C_6H_{13}OH$	60	139/1	1,5030	1,0388	*158*
$C_{12}H_{27}O_2P$	Дециловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_{10}H_{21}$	$C_2H_5PCl_2$, $C_{10}H_{21}OH$	Без растворителя, 0 °С	49,1	129—130/1,5	1,4458	0,9296	*155*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{10}H_{24}O_2NP$	Бутиловый эфир 2-диэтиламиноэтилфосфинистой кислоты $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2P(O)(H)OC_4H_9$	$CH_2{=}CHP(O)(H)OC_4H_9$, $(C_2H_5)_2NH$
C_{11}		
»	То же	
$C_{11}H_{17}O_2P$	Изоамиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_5H_{11}$-*изо*	$C_6H_5PCl_2$, *изо*-$C_5H_{11}OH$
»	Бутиловый эфир бензилфосфинистой кислоты $C_6H_5CH_2P(O)(H)OC_4H_9$	$C_6H_5CH_2P(OC_4H_9)_2$, H_2O
$C_{11}H_{25}O_2P$	Дециловый эфир метилфосфинистой кислоты $CH_3P(O)(H)OC_{10}H_{21}$	$CH_3P(O)(H)OC_2H_5$, $C_{10}H_{21}OH$
»	Нониловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_9H_{19}$	$C_2H_5PCl_2$, $C_9H_{19}OH$
$C_{11}H_{24}O_2NP$	Бутиловый эфир 2-пиперидиноэтилфосфинистой кислоты $C_5H_{10}NCH_2CH_2P(O)(H)OC_4H_9$	$CH_2{=}CHP(O)(H)OC_4H_9$, $C_5H_{10}NH$
»	То же	$C_5H_{10}NCH_2CH_2P(OC_4H_9)_2$, H_2O
C_{12}		
$C_{12}H_{11}O_2P$	Фениловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_6H_5$	$C_6H_5P(OC_6H_5)_2$, $C_6H_5P(O)(H)OH$
$C_{12}H_{19}O_2P$	Гексиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_6H_{13}$	$C_6H_5PCl_2$, $C_6H_{13}OH$
$C_{12}H_{27}O_2P$	Дециловый эфир этилфосфинистой кислоты $C_2H_5P(O)(H)OC_{10}H_{21}$	$C_2H_5PCl_2$, $C_{10}H_{21}OH$

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Смешение реагентов	59	107,5—108/1	1,4520	0,9578	*217*
Прибавление $C_6H_5PCl_2$ в эфире при температуре от —8 до +7 °С к *изо*-$C_5H_{11}OH$ и $(C_2H_5)_3N$ в эфире, выдержка 2 *ч* при 20 °С	64	138—139/3	1,5055	1,0502	*161*
Прибавление $C_6H_5CH_2MgCl$ в эфире к $ClP(OC_4H_9)_2$ в эфире при —60 °С, затем обработка 5%-ным раствором NH_4Cl	58,4	113—115,2/2	1,5160	1,0646	*163*
150—180 °С, 5 *ч*, в присутствии RONa с отгонкой C_2H_5OH	68,3	132—135/2	1,4421	0,9208	*170*
Без растворителя, 0 °С	59	122—123/4	1,4431	0,9230	*155*
Смешение реагентов	77,5	126—126,5/1	1,4730	1,0056	*217*
Диоксан, 50—60 °С, 3 *ч*	~100	125—126/1,5	1,4730	1,0032	*217*
100—160 °С, 1—4 *ч*	—	—	1,5924 (25 °С)	—	*169*
Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к $C_6H_{13}OH$	60	139/1	1,5030	1,0388	*158*
Без растворителя, 0 °С	49,1	129—130/1,5	1,4458	0,9296	*155*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
C_{13}								
$C_{13}H_{13}O_2P$	Бензиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OCH_2C_6H_5$	$C_6H_5PCl_2$, $C_6H_5CH_2OH$	Прибавление 1 *моль* $C_6H_5CH_2OH$, 1 *моль* $(CH_3)_2NC_6H_5$ и затем еще 1 *моль* $C_6H_5CH_2OH$ к $C_6H_5PCl_2$ в бензоле при охлаждении	—	90—95/0,05	—	—	*34*
»	То же	$C_6H_5P(OCH_2C_6H_5)_2$, LiCl	Нагревание (3 *ч* при 100 °C), подкисление, экстракция	—	—	—	—	*34*
$C_{13}H_{21}O_2P$	Гептиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_7H_{15}$	$C_6H_5PCl_2$, $C_7H_{15}OH$	Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к $C_7H_{15}OH$	80	150/1	1,4996	1,0187	*158*
$C_{13}H_{23}O_2PSi$	4-(Триметилсилил)-бутиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)O(CH_2)_4Si(CH_3)_3$	$C_6H_5PCl_2$, $HO(CH_2)_4Si(CH_3)_3$	Пиридин, 75—85 °C, 4 *ч*	—	142—148/1	—	—	*267*
C_{14}								
$C_{14}H_{23}O_2P$	Октиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_8H_{17}$	$C_6H_5PCl_2$, $C_8H_{17}OH$	Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к $C_8H_{17}OH$	78	155/1	1,4982	1,0079	*158*
»	Изооктиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_8H_{17}$-*изо*	$C_6H_5P(OC_8H_{17}$-*изо*$)_2$, $C_6H_5P(O)(H)OH$	100—160 °C, 1—4 *ч*	—	—	1,4988 (25 °C)	—	*169*
C_{15}								
$C_{15}H_{25}O_2P$	Нониловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_9H_{19}$	$C_6H_5PCl_2$, $C_9H_{19}OH$	Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к $C_9H_{19}OH$	57	158—160/1	1,4900	0,9843	*158*
C_{20}								
$C_{20}H_{19}O_2P$	Метиловый эфир трифенилметилфосфинистой кислоты $(C_6H_5)_3CP(O)(H)OCH_3$	$(C_6H_5)_3CP(O)(H)OH$, $(CH_3)_2SO_4$, K_2CO_3	Кипячение в толуоле (4 *ч*), кислоты, K_2CO_3 и $(CH_3)_2SO_4$	—	Т. пл. 163—164 °C	—	—	*173*
C_{21}								
$C_{21}H_{21}O_2P$	Этиловый эфир трифенилметилфосфинистой кислоты $(C_6H_5)_3CP(O)(H)OC_2H_5$	$(C_6H_5)_3CP(O)(H)OAg$, C_2H_5J	—	—	Т. пл. 118—121,5 °C	—	—	*173*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
C_{13}		
$C_{13}H_{13}O_2P$	Бензиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OCH_2C_6H_5$	$C_6H_5PCl_2$, $C_6H_5CH_2OH$
»	То же	$C_6H_5P(OCH_2C_6H_5)_2$, LiCl
$C_{13}H_{21}O_2P$	Гептиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_7H_{15}$	$C_6H_5PCl_2$, $C_7H_{15}OH$
$C_{13}H_{23}O_2PSi$	4-(Триметилсилил)-бутиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)O(CH_2)_4Si(CH_3)_3$	$C_6H_5PCl_2$, $HO(CH_2)_4Si(CH_3)_3$
C_{14}		
$C_{14}H_{23}O_2P$	Октиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_8H_{17}$	$C_6H_5PCl_2$, $C_8H_{17}OH$
»	Изооктиловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_8H_{17}$-*изо*	$C_6H_5P(OC_8H_{17}$-*изо*$)_2$, $C_6H_5P(O)(H)OH$
C_{15}		
$C_{15}H_{25}O_2P$	Нониловый эфир фенилфосфинистой кислоты $C_6H_5P(O)(H)OC_9H_{19}$	$C_6H_5PCl_2$, $C_9H_{19}OH$
C_{20}		
$C_{20}H_{19}O_2P$	Метиловый эфир трифенилметилфосфинистой кислоты $(C_6H_5)_3CP(O)(H)OCH_3$	$(C_6H_5)_3CP(O)(H)OH$, $(CH_3)_2SO_4$, K_2CO_3
C_{21}		
$C_{21}H_{21}O_2P$	Этиловый эфир трифенилметилфосфинистой кислоты $(C_6H_5)_3CP(O)(H)OC_2H_5$	$(C_6H_5)_3CP(O)(H)OAg$, C_2H_5J

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Прибавление 1 *моль* $C_6H_5CH_2OH$, 1 *моль* $(CH_3)_2NC_6H_5$ и затем еще 1 *моль* $C_6H_5CH_2OH$ к $C_6H_5PCl_2$ в бензоле при охлаждении	—	90—95/0,05	—	—	*34*
Нагревание (3 *ч* при 100 °С), подкисление, экстракция	—	—	—	—	*34*
Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к $C_7H_{15}OH$	80	150/1	1,4996	1,0187	*158*
Пиридин, 75—85 °С, 4 *ч*	—	142—148/1	—	—	*267*
Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к $C_8H_{17}OH$	78	155/1	1,4982	1,0079	*158*
100—160 °С, 1—4 *ч*	—	—	1,4988 (25 °С)	—	*169*
Прибавление $C_6H_5PCl_2$ к $C_9H_{19}OH$	57	158—160/1	1,4900	0,9843	*158*
Кипячение в толуоле (4 *ч*), кислоты, K_2CO_3 и $(CH_3)_2SO_4$	—	Т. пл. 163—164 °С	—	—	*173*
—	—	Т. пл. 118—121,5 °С	—	—	*173*

Таблица 4

ДИАЛКИЛ- И ДИАРИЛ ФОСФИНИСТЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ТИОАНАЛОГИ

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
C_2								
C_2HOF_6P	Ди-(трифторметил)-фосфинистая кислота $(CF_3)_2POH$	$[(CF_3)_2P]_2O$, HCl	86 *ч*, 100 °С	92	61,4 Т. пл. —21,3 (—21,1) °С	—	—	*188*
»	То же	$(CF_3)_2PH$, HgO	60—65 °С, 6 *мм рт. ст.*	—	—	—	—	*219*
C_4								
$C_4H_{11}OP$	Диэтилфосфинистая кислота $(C_2H_5)_2PHO$	$(C_2H_5)_2POC_4H_9$, 2%-ная H_2SO_4	Смешение реагентов в диоксане (саморазогревание), выдержка 1—2 дня	80	52—53/1,5	1,4549	0,9698	*187*
$C_4H_5O_3Cl_6P$	Ди-(1-окси-2,2,2-трихлорэтил)-фосфинистая кислота $[Cl_3CCH(OH)]_2PHO$	$[CCl_3CH(OH)]_2PH$, H_2O_2	Обработка 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH, выдержка 1 *ч* при 20 °С	76	Т. пл. 195 °С (разложение)	—	—	*201*
»	То же	То же	30%-ная H_2O_2, CH_3OH, несколько дней, 20 °С	71	Т. пл. 188 °С	—	—	*202*
C_6								
$C_6H_{11}O_5P$	Ди-(2-карбоксиэтил)-фосфинистая кислота $(HOOCCH_2CH_2)_2PHO$	$(NCCH_2CH_2)_2PHO$, $H_2O(HCl)$	Концентрированная соляная кислота, 4 *ч* кипячения	73	Т. пл. 129 °С	—	—	*269*
$C_6H_{15}OP$	Дипропилфосфинистая кислота $(C_3H_7)_2PHO$	$(C_3H_7)_2POC_4H_9$, 2%-ная H_2SO_4	Смешение реагентов в диоксане (саморазогревание), выдержка 1—2 дня	95	71—72/1,5 Т. пл. 48—50 °С	—	—	*187*
»	Диизопропилфосфинистая кислота (*изо*-$C_3H_7)_2PHO$	(*изо*-$C_3H_7)_2POC_4H_9$, 2%-ная H_2SO_4	То же	86	54—55/1,5	1,4538	0,9359	*187*
$C_6H_{15}O_2P$	Изопропил-α-оксиизопропилфосфинистая кислота *изо*-$C_3H_7[(CH_3)_2(HO)C]PHO$	PH_3, CH_3COCH_3	Концентрированная соляная кислота	—	Т. пл. 71—72,5 °С	—	—	*203* *279*
$C_6H_9ON_2P$	Ди-(2-цианэтил)-фосфинистая кислота $(NCCH_2CH_2)_2PHO$	$(NCCH_2CH_2)_2PH$, O_2 (воздух)	Изопропиловый спирт, 70—80 °С, ток воздуха	90	Т. пл. 98—99 °С	—	—	*197*, *198*

ДИАЛКИЛ- И ДИАРИЛ ФОСФИНИСТЫЕ

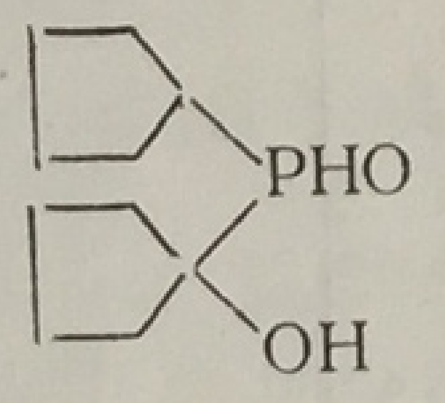
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
C_2		
C_2HOF_6P	Ди-(трифторметил)-фосфинистая кислота $(CF_3)_2POH$	$[(CF_3)_2P]_2O$, HCl
»	То же	$(CF_3)_2PH$, HgO
C_4		
$C_4H_{11}OP$	Диэтилфосфинистая кислота $(C_2H_5)_2PHO$	$(C_2H_5)_2POC_4H_9$, 2%-ная H_2SO_4
$C_4H_5O_3Cl_6P$	Ди-(1-окси-2,2,2-трихлорэтил)-фосфинистая кислота $[Cl_3CCH(OH)]_2PHO$	$[CCl_3CH(OH)]_2PH$, H_2O_2
»	То же	То же
C_6		
$C_6H_{11}O_5P$	Ди-(2-карбоксиэтил)-фосфинистая кислота $(HOOCCH_2CH_2)_2PHO$	$(NCCH_2CH_2)_2PHO$, $H_2O(HCl)$
$C_6H_{15}OP$	Дипропилфосфинистая кислота $(C_3H_7)_2PHO$	$(C_3H_7)_2POC_4H_9$, 2%-ная H_2SO_4
»	Диизопропилфосфинистая кислота $(\textit{изо}\text{-}C_3H_7)_2PHO$	$(\textit{изо}\text{-}C_3H_7)_2POC_4H_9$, 2%-ная H_2SO_4
$C_6H_{15}O_2P$	Изопропил-α-оксиизопропилфосфинистая кислота $\textit{изо}\text{-}C_3H_7[(CH_3)_2(HO)C]PHO$	PH_3, CH_3COCH_3
$C_6H_9ON_2P$	Ди-(2-цианэтил)-фосфинистая кислота $(NCCH_2CH_2)_2PHO$	$(NCCH_2CH_2)_2PH$, O_2 (воздух)

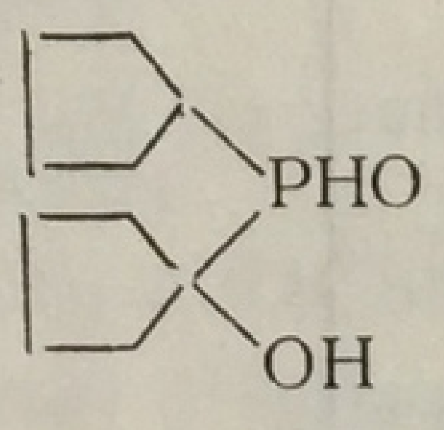
Таблица 4

КИСЛОТЫ И ИХ ТИОАНАЛОГИ

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
86 *ч*, 100 °C	92	61,4 Т. пл. —21,3 (—21,1) °C	—	—	*188*
60—65 °C, 6 *мм рт. ст.*	—	—	—	—	*219*
Смешение реагентов в диоксане (саморазогревание), выдержка 1—2 дня	80	52—53/1,5	1,4549	0,9698	*187*
Обработка 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH, выдержка 1 *ч* при 20 °C	76	Т. пл. 195 °C (разложение)	—	—	*201*
30%-ная H_2O_2, CH_3OH, несколько дней, 20 °C	71	Т. пл. 188 °C	—	—	*202*
Концентрированная соляная кислота, 4 *ч* кипячения	73	Т. пл. 129 °C	—	—	*269*
Смешение реагентов в диоксане (саморазогревание), выдержка 1—2 дня	95	71—72/1,5 Т. пл. 48—50 °C	—	—	*187*
То же	86	54—55/1,5	1,4538	0,9359	*187*
Концентрированная соляная кислота	—	Т. пл. 71—72,5 °C	—	—	*203* *279*
Изопропиловый спирт, 70—80 °C, ток воздуха	90	Т. пл. 98—99 °C	—	—	*197, 198*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
C_8								
$C_8H_{19}OP$	Дибутилфосфинистая кислота $(C_4H_9)_2PHO$	$(C_4H_9)_2POC_2H_5$, 1н. H_2SO_4	Экзотермическая реакция после смешения реагентов	84	153/18 Т. пл. 55—58 °C	—	—	*168*
»	То же	$(C_4H_9)_2PH$, O_2 (воздух)	Изопропиловый спирт, 45—50 °C, ток воздуха	47	Т. пл. 66 °C	—	—	*197, 198*
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, *н*-C_4H_9MgBr	—	89	—	—	—	*288*
»	Диизобутилфосфинистая кислота (*изо*-$C_4H_9)_2PHO$	(*изо*-$C_4H_9)_2POC_4H_9$, 2%-ная H_2SO_4	Смешение реагентов в диоксане (саморазогревание), выдержка 1—2 дня	92	74—75/2 Т. пл. 31—33 °C	—	—	*187*
»	То же	(*изо*-$C_4H_9)_2PH$, O_2 (воздух)	Изопропиловый спирт, 45—50 °C, ток воздуха	—	—	—	—	*198*
$C_8H_{19}SP$	Дибутилтиофосфинистая кислота $(C_4H_9)_2PHS$	$(C_4H_9)_2PH$, S	Бензол или четыреххлористый углерод	36	122—125/1,5	—	—	*205*
»	Диизобутилтиофосфинистая кислота (*изо*-$C_4H_9)_2PHS$	(*изо*-$C_4H_9)_2PH$, S	То же	65	Т. пл. 61—62 °C	—	—	*205*
C_9								
$C_9H_{16}NSP$	2-Цианэтилциклогексилтиофосфинистая кислота $NCCH_2CH_2(C_6H_{11})PHS$	$NCCH_2CH_2(C_6H_{11})PH$, S	»	56	—	—	—	*205*
C_{10}								
$C_{10}H_{19}O_2P$	Циклопентил-1-оксициклопентилфосфинистая кислота 	PH_3, циклопентанон	Концентрированная соляная кислота, давление PH_3 1,4—4,2 *ат*	25	Т. пл. 147—148 °C	—	—	*279*
$C_{10}H_{23}OP$	Диамилфосфинистая кислота $(C_5H_{11})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_5H_{11}MgBr$	Эфир, 15 °C, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °C	12	Т. пл. 65—66 °C (разл.)	—	—	*183*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
C_8		
$C_8H_{19}OP$	Дибутилфосфинистая кислота $(C_4H_9)_2PHO$	$(C_4H_9)_2POC_2H_5$, 1н. H_2SO_4
»	То же	$(C_4H_9)_2PH$, O_2 (воздух)
»	»	$(C_2H_5O)_2PHO$, *н*-C_4H_9MgBr
»	Диизобутилфосфинистая кислота (*изо*-$C_4H_9)_2PHO$	(*изо*-$C_4H_9)_2POC_4H_9$, 2%-ная H_2SO_4
»	То же	(*изо*-$C_4H_9)_2PH$, O_2 (воздух)
$C_8H_{19}SP$	Дибутилтиофосфинистая кислота $(C_4H_9)_2PHS$	$(C_4H_9)_2PH$, S
»	Диизобутилтиофосфинистая кислота (*изо*-$C_4H_9)_2PHS$	(*изо*-$C_4H_9)_2PH$, S
C_9		
$C_9H_{16}NSP$	2-Цианэтилциклогексилтиофосфинистая кислота $NCCH_2CH_2(C_6H_{11})PHS$	$NCCH_2CH_2(C_6H_{11})PH$, S
C_{10}		
$C_{10}H_{19}O_2P$	Циклопентил-1-оксициклопентилфосфинистая кислота 	PH_3, циклопентанон
$C_{10}H_{23}OP$	Диамилфосфинистая кислота $(C_5H_{11})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_5H_{11}MgBr$

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Экзотермическая реакция после смешения реагентов	84	153/18 Т. пл. 55—58 °C	—	—	*168*
Изопропиловый спирт, 45—50 °C, ток воздуха	47	Т. пл. 66 °C	—	—	*197, 198*
—	89	—	—	—	*288*
Смешение реагентов в диоксане (саморазогревание), выдержка 1—2 дня	92	74—75/2 Т. пл. 31—33 °C	—	—	*187*
Изопропиловый спирт, 45—50 °C, ток воздуха	—	—	—	—	*198*
Бензол или четыреххлористый углерод	36	122—125/1,5	—	—	*205*
То же	65	Т. пл. 61—62 °C	—	—	*205*
»	56	—	—	—	*205*
Концентрированная соляная кислота, давление PH_3 1,4—4,2 *ат*	25	Т. пл. 147—148 °C	—	—	*279*
Эфир, 15 °C, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °C	12	Т. пл. 65—66 °C (разл.)	—	—	*183*

Продолжение

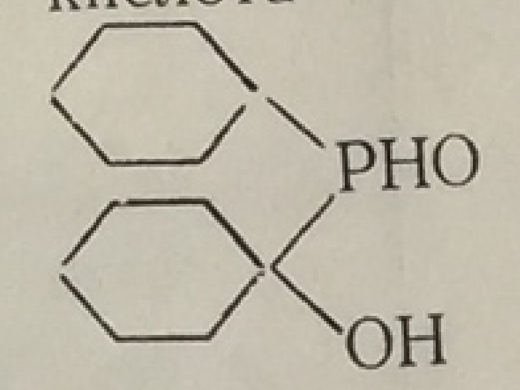
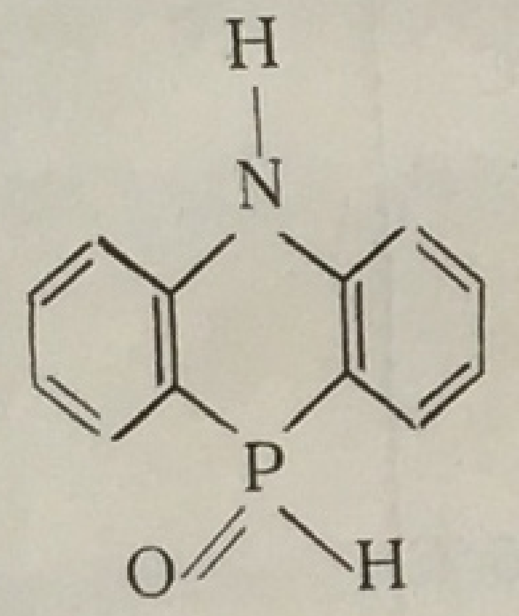
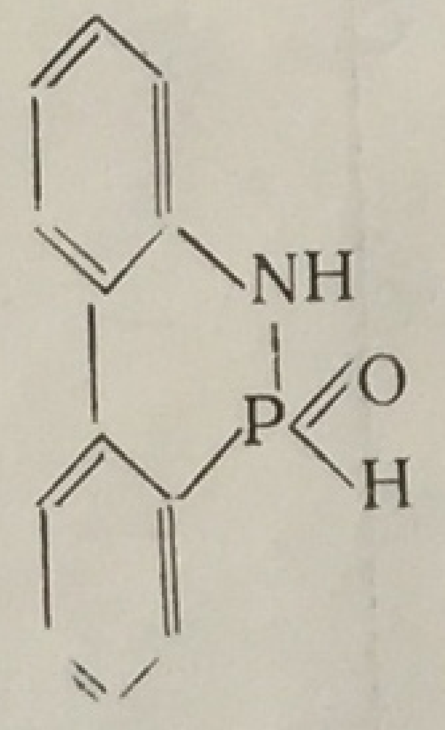
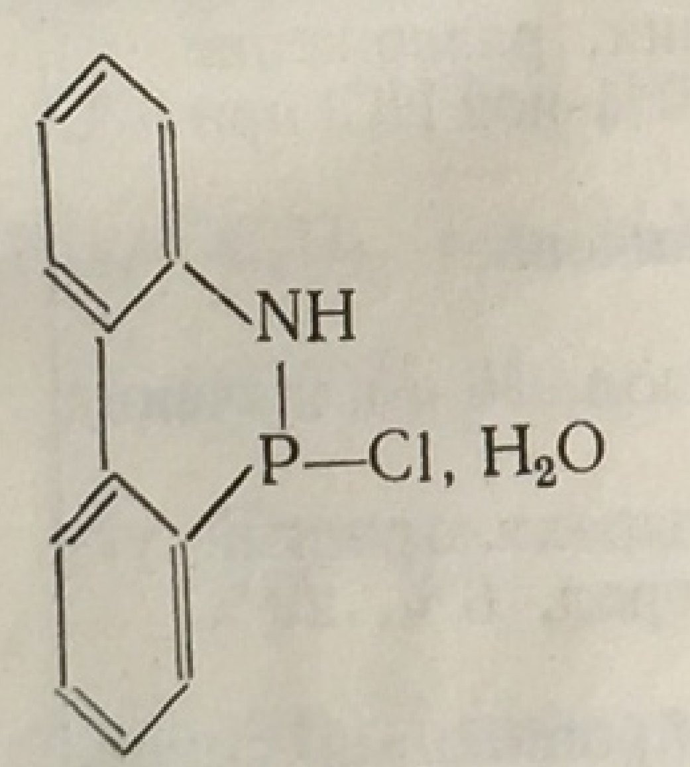
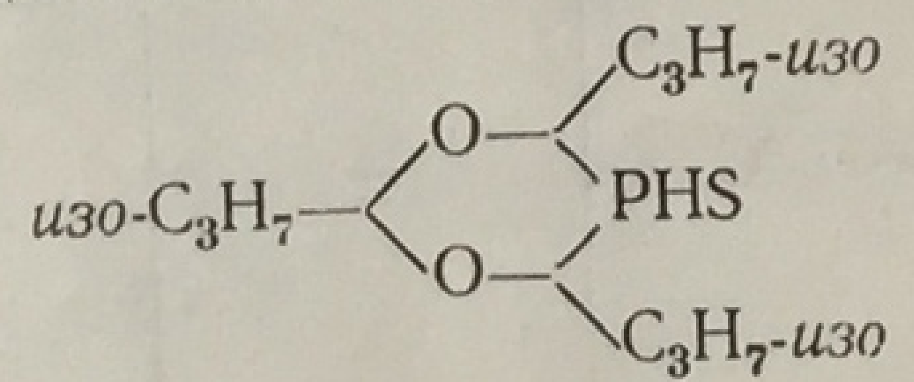
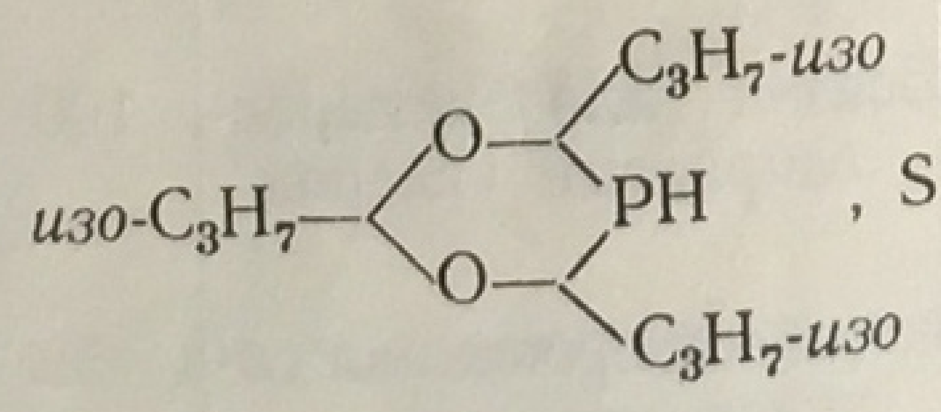
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{10}H_{24}O_4P_2$	[*изо*-$C_4H_9P(O)(H)CH(OH)]_2$	*изо*-$C_4H_9P(O)H_2$, OHCCHO	Концентрированная соляная кислота, 20 °С, несколько дней	—	Т. пл. 250—253 °С	—	—	*278*
$C_{10}H_{19}O_4SP$	Ди-(2-карбоэтоксиэтил)-тиофосфинистая кислота $(C_2H_5OOCCH_2CH_2)_2PHS$	$(C_2H_5OOCCH_2CH_2)_2PH$, S	Бензол или четыреххлористый углерод	82	—	—	—	*205*
C_{11}								
$C_{11}H_{22}ONP$	2-Цианэтил-октилфосфинистая кислота $NCCH_2CH_2(C_8H_{17})PHO$	$NCCH_2CH_2(C_8H_{17})PH$, O_2 (воздух)	Окисление на воздухе в тонком слое	—	Т. пл. 68—69 °С	—	—	*198*
$C_{11}H_{24}O_2NP$	Октил-2-карбоамидоэтилфосфинистая кислота $C_8H_{17}(H_2NCOCH_2CH_2)PHO$	$C_8H_{17}P(O)H_2$, $H_2NCOCH{=}CH_2$	Метиловый спирт, CH_3ONa, 20 °С, 3 дня	56	Т. пл. 107—109 °С	—	—	*278*
C_{12}								
$C_{12}H_{11}OP$	Дифенилфосфинистая кислота $(C_6H_5)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, C_6H_5MgBr	Эфир, 15 *мин* кипячения, разложение 10%-ной HCl при 0 °С	48	Т. пл. 53—56 °С	—	—	*192*
»	То же	$(C_6H_5)_2POC_6H_5$, 1 н. H_2SO_4	Кипячение	85	Т. пл. 52—54 °С	—	—	*168*
»	»	$(C_6H_5)_2PCl$, H_2O	Бензол, 16 *ч* кипячения	—	—	—	—	*186*
»	»	То же	Четыреххлористый углерод, 6 *ч*, 20 °С	96	Т. пл. 53—54 °С	—	—	*195*
»	»	$(C_6H_5)_2PH$, O (воздух)	Изопропиловый спирт, 45—50 °С, ток воздуха	85	Т. пл. 53—56 °С	—	—	*198*
$C_{12}H_{11}SP$	Дифенилтиофосфинистая кислота $(C_6H_5)_2PHS$	$(C_6H_5)_2PH$, S	Бензол или четыреххлористый углерод	100	Т. пл. 95—97 °С	—	—	*205*
$C_{12}H_{23}OP$	Дициклогексилфосфинистая кислота $(C_6H_{11})_2PHO$	$C_6H_{11}PH_2$, циклогексанон	Концентрированная соляная кислота	52	73—75 °С	—	—	*280*

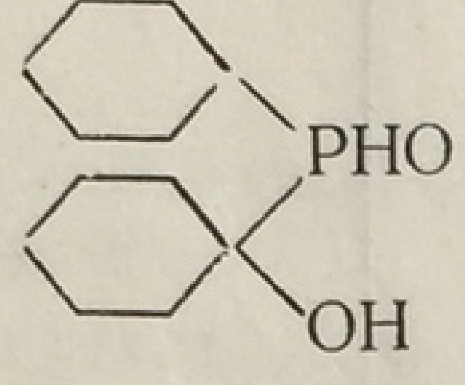
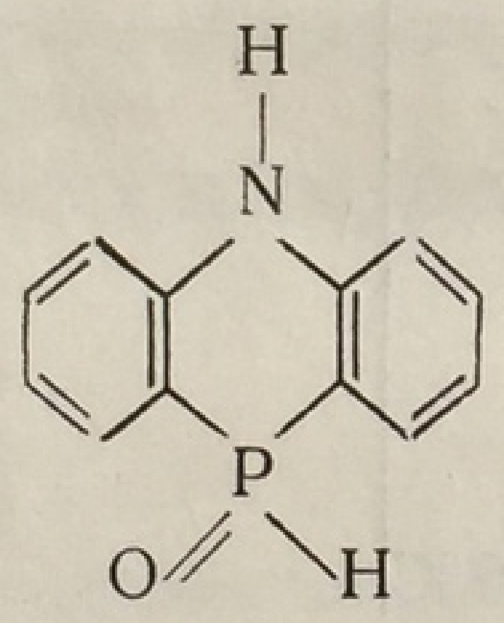
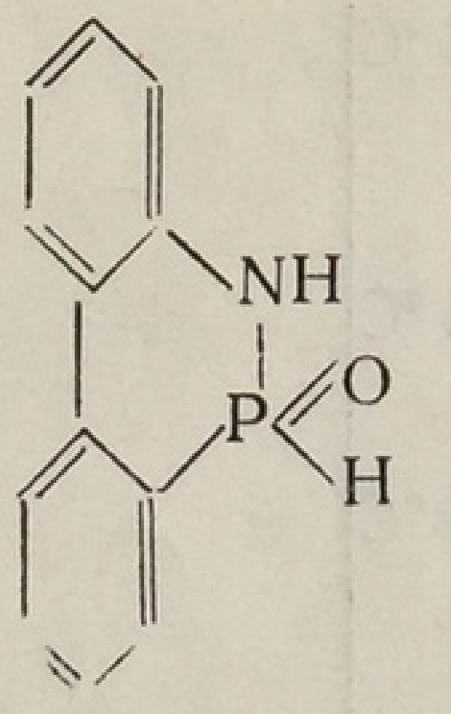
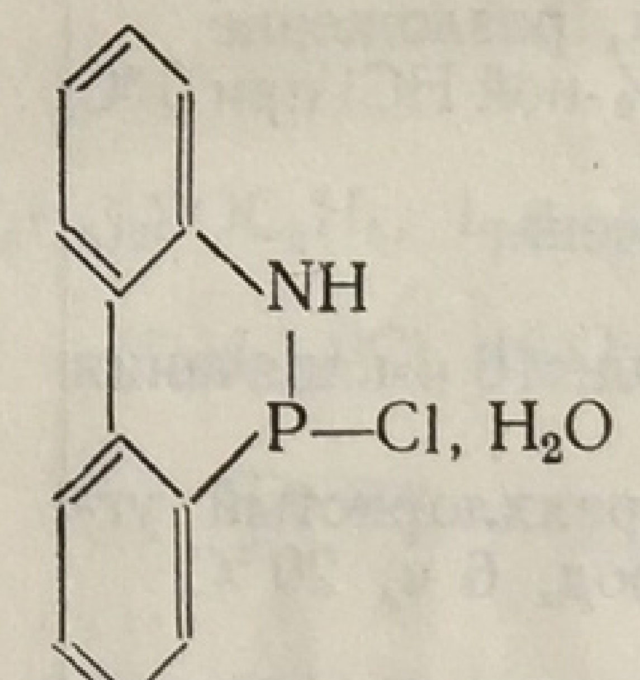
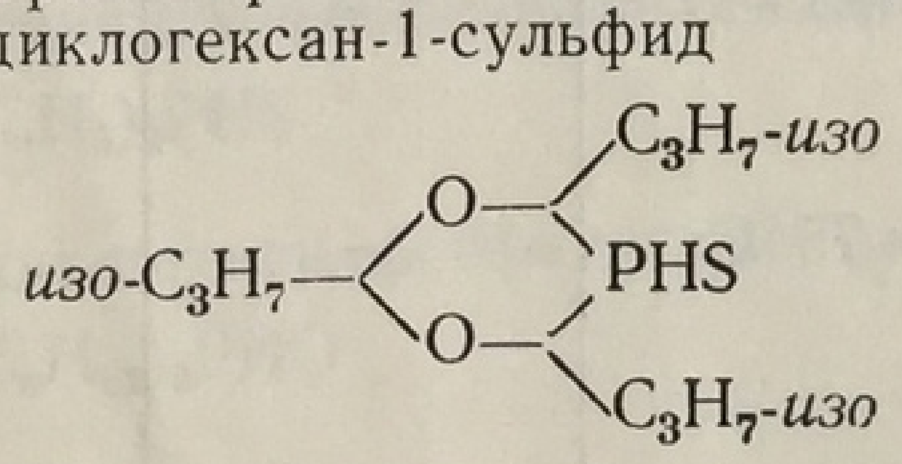
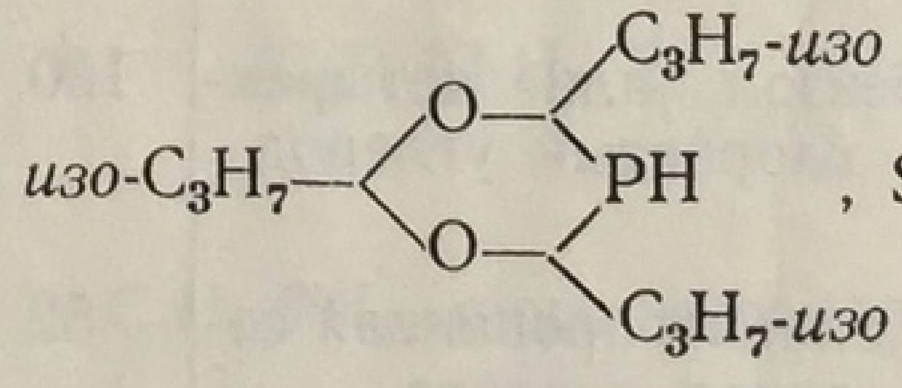
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{10}H_{24}O_4P_2$	[*изо*-$C_4H_9P(O)(H)CH(OH)]_2$	*изо*-$C_4H_9P(O)H_2$, OHCCHO
$C_{10}H_{19}O_4SP$	Ди-(2-карбоэтоксиэтил)-тиофосфинистая кислота $(C_2H_5OOCCH_2CH_2)_2PHS$	$(C_2H_5OOCCH_2CH_2)_2PH$, S
C_{11}		
$C_{11}H_{22}ONP$	2-Цианэтил-октилфосфинистая кислота $NCCH_2CH_2(C_8H_{17})PHO$	$NCCH_2CH_2(C_8H_{17})PH$, O_2 (воздух)
$C_{11}H_{24}O_2NP$	Октил-2-карбоамидоэтилфосфинистая кислота $C_8H_{17}(H_2NCOCH_2CH_2)PHO$	$C_8H_{17}P(O)H_2$, $H_2NCOCH{=}CH_2$
C_{12}		
$C_{12}H_{11}OP$	Дифенилфосфинистая кислота $(C_6H_5)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, C_6H_5MgBr
»	То же	$(C_6H_5)_2POC_6H_5$, 1 н. H_2SO_4
»	»	$(C_6H_5)_2PCl$, H_2O
»	»	То же
»	»	$(C_6H_5)_2PH$, O (воздух)
$C_{12}H_{11}SP$	Дифенилтиофосфинистая кислота $(C_6H_5)_2PHS$	$(C_6H_5)_2PH$, S
$C_{12}H_{23}OP$	Дициклогексилфосфинистая кислота $(C_6H_{11})_2PHO$	$C_6H_{11}PH_2$, циклогексанон

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Концентрированная соляная кислота, 20 °C, несколько дней	—	Т. пл. 250—253 °C	—	—	278
Бензол или четыреххлористый углерод	82	—	—	—	205
Окисление на воздухе в тонком слое	—	Т. пл. 68—69 °C	—	—	198
Метиловый спирт, CH_3ONa, 20 °C, 3 дня	56	Т. пл. 107—109 °C	—	—	278
Эфир, 15 *мин* кипячения, разложение 10%-ной HCl при 0 °C	48	Т. пл. 53—56 °C	—	—	192
Кипячение	85	Т. пл. 52—54 °C	—	—	168
Бензол, 16 *ч* кипячения	—	—	—	—	186
Четыреххлористый углерод, 6 *ч*, 20 °C	96	Т. пл. 53—54 °C	—	—	195
Изопропиловый спирт, 45—50 °C, ток воздуха	85	Т. пл. 53—56 °C	—	—	198
Бензол или четыреххлористый углерод	100	Т. пл. 95—97 °C	—	—	205
Концентрированная соляная кислота	52	73—75 °C	—	—	280

Продолжение

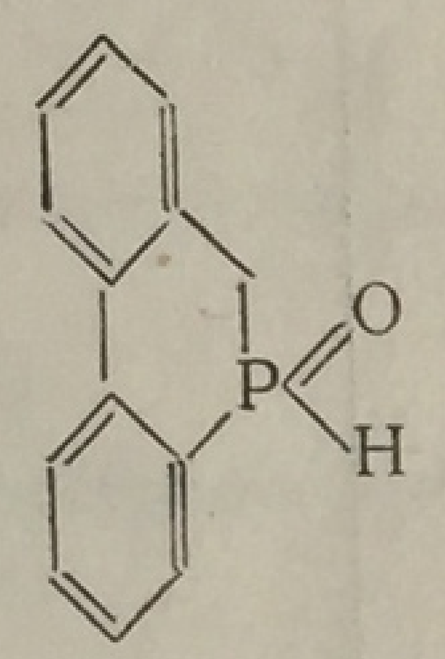
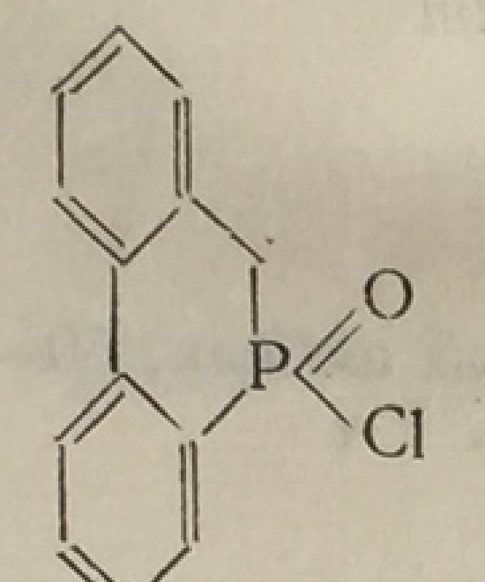
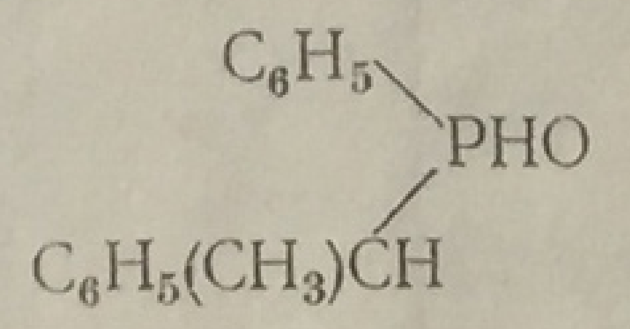
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{12}H_{23}O_2P$	Циклогексил-1-оксициклогексилфосфинистая кислота 	PH_3, циклогексанон	Концентрированная соляная кислота, давление PH_3 1,4—4,2 *ат*	75	Т. пл. 151—152 °C	—	—	*279*
$C_{12}H_{23}SP$	Дициклогексилтиофосфинистая кислота $(C_6H_{11})_2PHS$	$(C_6H_{11})_2PH$, S	14%-ный аммиак, 50—55 °C, 1 *ч*	61	Т. пл. 107—108 °C	—	—	*270*
$C_{12}H_{27}OP$	Дигексилфосфинистая кислота $(C_6H_{13})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_6H_{13}MgJ$	Эфир, 15 °C, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °C	38,5	Т. пл. 76,5 °C	—	—	*182*, *183*
$C_{12}H_{10}ONP$	10-Окси-5,10-дигидрофенофосфазин 	PCl_3, $(C_6H_5)_2NH$	200—210 °C, 4 *ч*, гидролиз при 100—120 °C	40	Т. пл. 214—216 °C	—	—	*181*
$C_{12}H_{10}ONP$	9,10-Дигидро-9,10-азафосфафенантреноксид-10 		Хлористый метилен	71	Т. пл. 193—194 °C	—	—	*268*
$C_{12}H_{25}O_2SP$	2,4,6-Триизопропил-3,5-диокса-1-фосфациклогексан-1-сульфид  C_3H_7-*изо* *изо*-C_3H_7 O PHS O C_3H_7-*изо*	 C_3H_7-*изо* *изо*-C_3H_7 O PH O C_3H_7-*изо* , S	Бензол или четыреххлористый углерод	57	107—112/1,5 Т. пл. 37 °C	—	—	205

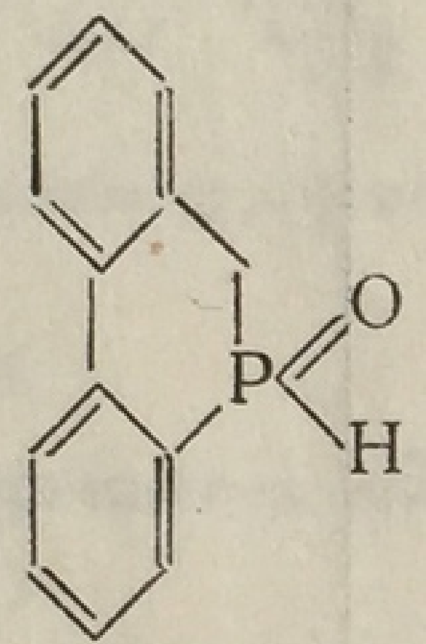
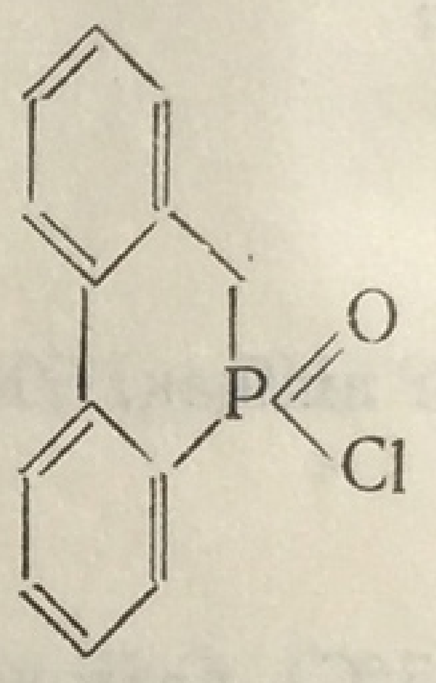
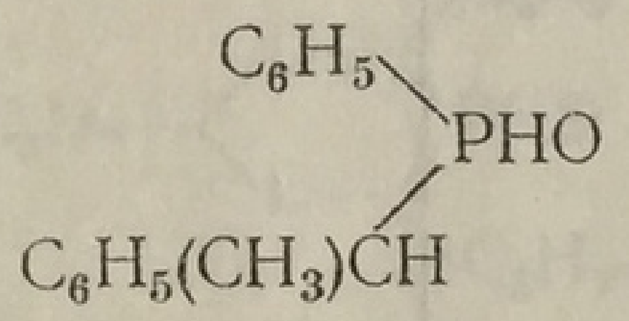
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{12}H_{23}O_2P$	Циклогексил-1-оксициклогексилфосфинистая кислота 	PH_3, циклогексанон
$C_{12}H_{23}SP$	Дициклогексилтиофосфинистая кислота $(C_6H_{11})_2PHS$	$(C_6H_{11})_2PH$, S
$C_{12}H_{27}OP$	Дигексилфосфинистая кислота $(C_6H_{13})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_6H_{13}MgJ$
$C_{12}H_{10}ONP$	10-Окси-5,10-дигидрофенофосфазин 	PCl_3, $(C_6H_5)_2NH$
$C_{12}H_{10}ONP$	9,10-Дигидро-9,10-азафосфафенантреноксид-10 	
$C_{12}H_{25}O_2SP$	2,4,6-Триизопропил-3,5-диокса-1-фосфациклогексан-1-сульфид  C₃H₇-*изо* O *изо*-C₃H₇ PHS O C₃H₇-*изо*	 C₃H₇-*изо* O *изо*-C₃H₇ PH O C₃H₇-*изо*, S

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Концентрированная соляная кислота, давление PH_3 1,4—4,2 *ат*	75	Т. пл. 151—152 °С	—	—	*279*
14%-ный аммиак, 50—55 °С, 1 *ч*	61	Т. пл. 107—108 °С	—	—	*270*
Эфир, 15 °С, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °С	38,5	Т. пл. 76,5 °С	—	—	*182, 183*
200—210 °С, 4 *ч*, гидролиз при 100—120 °С	40	Т. пл. 214—216 °С	—	—	*181*
Хлористый метилен	71	Т. пл. 193—194 °С	—	—	*268*
Бензол или четыреххлористый углерод	57	107—112/1,5 Т. пл. 37 °С	—	—	*205*

Продолжение

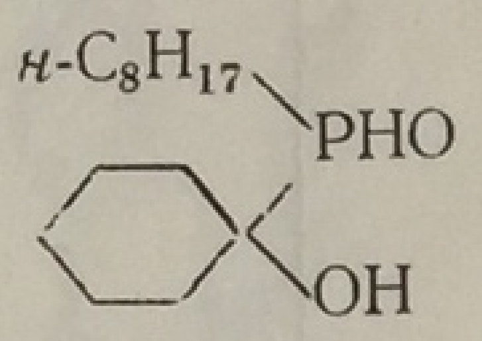
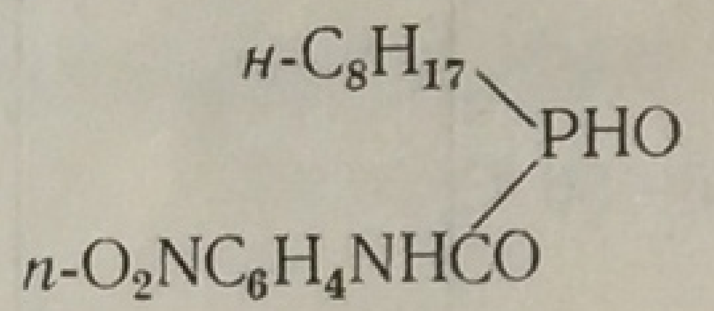
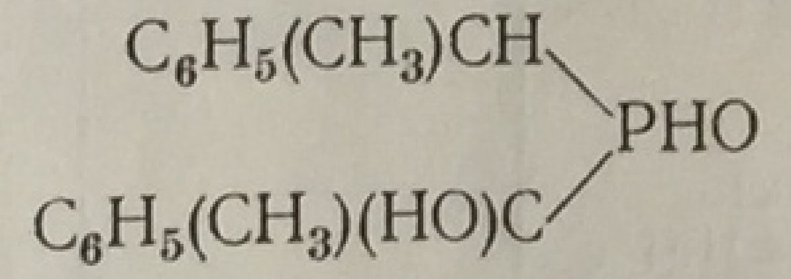
Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
C_{13}								
$C_{13}H_{11}OP$	9,10-Дигидро-9-фосфафенантрен-оксид-9 	 $LiAlH_4$	Эфир, кипячение 6,5 *ч*	—	Т. пл. 99—100 °C	—	—	*282*
$C_{13}H_{13}O_2P$	Фенил-*о*-метоксифенилфосфинистая кислота *о*-$CH_3OC_6H_4(C_6H_5)PHO$	*о*-$CH_3OC_6H_4(C_6H_5)P(O)Cl$, $LiAlH_4$	Эфир, —19 °C	22	Т. пл. 102—104 °C	—	—	*281*
$C_{13}H_{27}O_3P$	2-Карбэтоксиэтилоктилфосфинистая кислота $C_2H_5OOCCH_2CH_2(C_8H_{17})PHO$	$C_2H_5OOCCH_2CH_2(C_8H_{17})PH$, O_2 (воздух)	Окисление на воздухе в тонком слое	80	Т. пл. 50—52 °C	—	—	*198*
»	То же	$C_8H_{17}P(O)H_2$, $C_2H_5OCOCH{=}CH_2$	Метиловый спирт CH_3ONa, 20 °C, ~3 дня	58	Т. пл. 55—56 °C	—	—	*278*
$C_{13}H_{20}ONP$	2-Пиперидинэтилфенилфосфинистая кислота $C_5H_{10}NCH_2CH_2(C_6H_5)PHO$	$CH_2{=}CH(C_6H_5)POC_4H_9$, H_2O, $C_5H_{10}NH$	20 °C, 6 месяцев	52	177—178/1,5 Т. пл. 21—23 °C	1,5540	1,0820	*167*
C_{14}								
$C_{14}H_{15}OP$	Дибензилфосфинистая кислота $(C_6H_5CH_2)_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_6H_5CH_2MgCl$	Эфир, 15 °C, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °C	68	Т. пл. 109,3—110,1 °C	—	—	*184*
»	То же	$(C_6H_5CH_2)_2POC_2H_5$, H_2O	—	100	Т. пл. 108,5—109 °C	—	—	*292*
»	Фенил-α-метилбензилфосфинистая кислота  $\begin{matrix}C_6H_5\diagdown\\ \quad PHO\\ C_6H_5(CH_3)CH\diagup\end{matrix}$	$C_6H_5PH_2$, $CH_3COC_6H_5$	Концентрированная соляная кислота, 20 *ч* кипячения	45	Т. пл. 114—115 °C	—	—	*280*

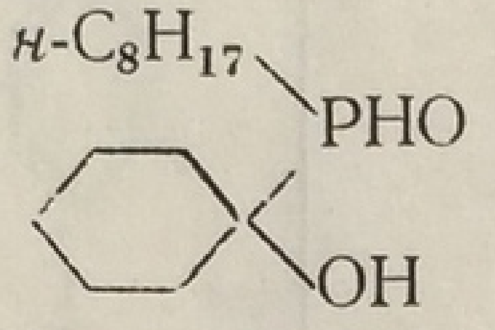
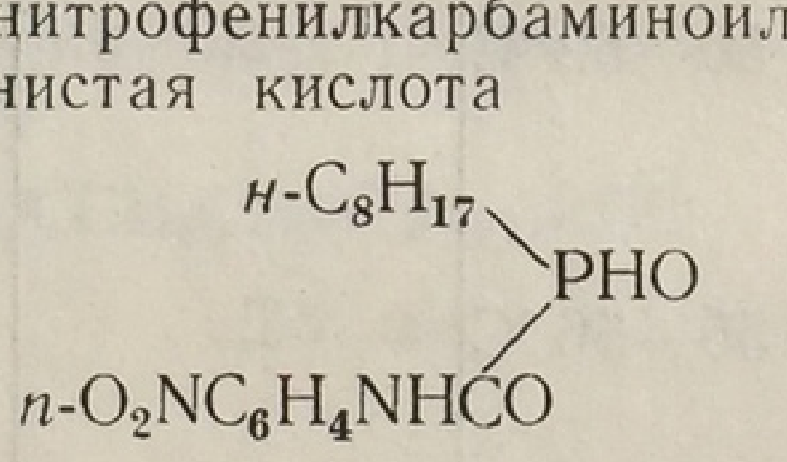
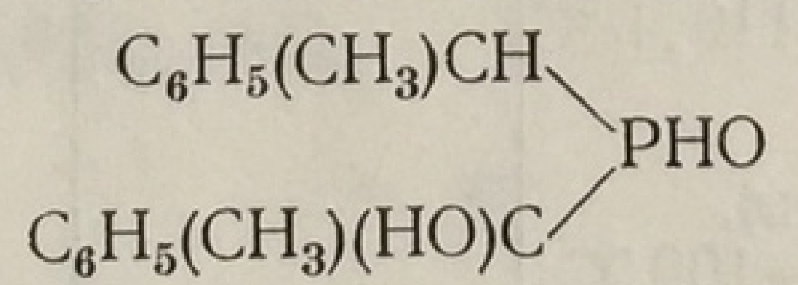
Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
C_{13}		
$C_{13}H_{11}OP$	9,10-Дигидро-9-фосфафенантрен-оксид-9 	 $LiAlH_4$
$C_{13}H_{13}O_2P$	Фенил-*о*-метоксифенилфосфинистая кислота *о*-$CH_3OC_6H_4(C_6H_5)PHO$	*о*-$CH_3OC_6H_4(C_6H_5)P(O)Cl$, $LiAlH_4$
$C_{13}H_{27}O_3P$	2-Карбэтоксиэтилоктилфосфинистая кислота $C_2H_5OOCCH_2CH_2(C_8H_{17})PHO$	$C_2H_5OOCCH_2CH_2(C_8H_{17})PH$, O_2 (воздух)
»	То же	$C_8H_{17}P(O)H_2$, $C_2H_5OCOCH{=}CH_2$
$C_{13}H_{20}ONP$	2-Пиперидинэтилфенилфосфинистая кислота $C_5H_{10}NCH_2CH_2(C_6H_5)PHO$	$CH_2{=}CH(C_6H_5)POC_4H_9$, H_2O, $C_5H_{10}NH$
C_{14}		
$C_{14}H_{15}OP$	Дибензилфосфинистая кислота $(C_6H_5CH_2)_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_6H_5CH_2MgCl$
»	То же	$(C_6H_5CH_2)_2POC_2H_5$, H_2O
»	Фенил-α-метилбензилфосфинистая кислота  $\begin{matrix} C_6H_5 \backslash & \\ & PHO \\ C_6H_5(CH_3)CH / & \end{matrix}$	$C_6H_5PH_2$, $CH_3COC_6H_5$

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Эфир, кипячение 6,5 *ч*	—	Т. пл. 99—100 °C	—	—	*282*
Эфир, —19 °C	22	Т. пл. 102—104 °C	—	—	*281*
Окисление на воздухе в тонком слое	80	Т. пл. 50—52 °C	—	—	*198*
Метиловый спирт CH_3ONa, 20 °C, ~3 дня	58	Т. пл. 55—56 °C	—	—	*278*
20 °C, 6 месяцев	52	177—178/1,5 Т. пл. 21—23 °C	1,5540	1,0820	*167*
Эфир, 15 °C, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °C	68	Т. пл. 109,3—110,1 °C	—	—	*184*
—	100	Т. пл. 108,5—109 °C	—	—	*292*
Концентрированная соляная кислота, 20 *ч* кипячения	45	Т. пл. 114—115 °C	—	—	*280*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{14}H_{15}O_3P$	Ди-(*о*-метоксифенил)-фосфинистая кислота $(o\text{-}CH_3OC_6H_4)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $o\text{-}CH_3OC_6H_4Li$	—	59	Т. пл. 135—136 °C	—	—	*193*
$C_{14}H_{29}O_2P$	Октил-1-оксициклогексилфосфинистая кислота 	$C_8H_{17}P(O)H_2$ циклогексанон	Концентрированная соляная кислота, 20 °C, несколько дней	35	Т. пл. 101—103 °C	—	—	*278*
$C_{14}H_{31}OP$	Дигептилфосфинистая кислота $(C_7H_{15})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_7H_{15}MgBr$	Эфир, 15 °C, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °C	33,7	Т. пл. 80,6—81,6 °C	—	—	*183*
C_{15}								
$C_{15}H_{23}O_4N_2P$	Октил-*n*-нитрофенилкарбаминоилфосфинистая кислота  $\begin{matrix} н\text{-}C_8H_{17} \\ n\text{-}O_2NC_6H_4NHCO \end{matrix}\!\!>PHO$	$C_8H_{17}P(O)H_2$, $n\text{-}O_2NC_6H_4NCO$	Бензол, триэтилендиамин, 20 °C, несколько часов	—	Т, пл. 129—130 °C	—	—	*278*
C_{16}								
$C_{16}H_{19}OP$	Ди-(2-фенилэтил)-фосфинистая кислота $(C_6H_5CH_2CH_2)_2PHO$	$(C_6H_5CH_2CH_2)_2PH$, O_2 (воздух)	Окисление на воздухе в тонком слое	81	Т. пл. 69—71 °C	—	—	*198*
$C_{16}H_{19}O_2P$	α-Метилбензил-α′-метил-α′-оксибензилфосфинистая кислота  $\begin{matrix} C_6H_5(CH_3)CH \\ C_6H_5(CH_3)(HO)C \end{matrix}\!\!>PHO$	PH_3, $CH_3COC_6H_5$	Концентрированная соляная кислота, давление PH_3 1,4—4,2 *ат*	—	Т. пл. 124—126 °C	—	—	*279*
$C_{16}H_{35}OP$	Диоктилфосфинистая кислота $(C_8H_{17})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_8H_{17}MgJ$	Эфир, 15 °C, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °C	70	Т. пл. 85 °C	—	—	*182*, *183*
»	То же	$(C_8H_{17})_2POCl$, $LiAlH_4$	Эфир, —2 °C	53,9	Т. пл. 85 °C	—	—	*182*
»	»	$(C_8H_{17})_2PBr$, H_2O, $(C_2H_5)_3N$	Бензол, 2 *ч* кипячения	72,5	Т. пл. 85—86 °C	—	—	*186*
»	»	$(C_8H_{17})_2POC_2H_5$, H_2O, HCl	Нагревание	90	Т. пл. 82—84 °C	—	—	*168*

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{14}H_{15}O_3P$	Ди-(*о*-метоксифенил)-фосфинистая кислота $(o\text{-}CH_3OC_6H_4)_2PHO$	$(C_2H_5O)_2PHO$, $o\text{-}CH_3OC_6H_4Li$
$C_{14}H_{29}O_2P$	Октил-1-оксициклогексилфосфинистая кислота 	$C_8H_{17}P(O)H_2$ циклогексанон
$C_{14}H_{31}OP$	Дигептилфосфинистая кислота $(C_7H_{15})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_7H_{15}MgBr$
C_{15}		
$C_{15}H_{23}O_4N_2P$	Октил-*п*-нитрофенилкарбаминоилфосфинистая кислота  $\begin{array}{l}\text{н-}C_8H_{17}\diagdown \\ \qquad\qquad PHO \\ \text{п-}O_2NC_6H_4NHCO\diagup\end{array}$	$C_8H_{17}P(O)H_2$, $\text{п-}O_2NC_6H_4NCO$
C_{16}		
$C_{16}H_{19}OP$	Ди-(2-фенилэтил)-фосфинистая кислота $(C_6H_5CH_2CH_2)_2PHO$	$(C_6H_5CH_2CH_2)_2PH$, O_2 (воздух)
$C_{16}H_{19}O_2P$	α-Метилбензил-α′-метил-α′-оксибензилфосфинистая кислота  $\begin{array}{l}C_6H_5(CH_3)CH\diagdown \\ \qquad\qquad PHO \\ C_6H_5(CH_3)(HO)C\diagup\end{array}$	PH_3, $CH_3COC_6H_5$
$C_{16}H_{35}OP$	Диоктилфосфинистая кислота $(C_8H_{17})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_8H_{17}MgJ$
»	То же	$(C_8H_{17})_2POCl$, $LiAlH_4$
»	»	$(C_8H_{17})_2PBr$, H_2O, $(C_2H_5)_3N$
»	»	$(C_8H_{17})_2POC_2H_5$, H_2O, HCl

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
—	59	Т. пл. 135—136 °C	—	—	*193*
Концентрированная соляная кислота, 20 °C, несколько дней	35	Т. пл. 101—103 °C	—	—	*278*
Эфир, 15 °C, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °C	33,7	Т. пл. 80,6—81,6 °C	—	—	*183*
Бензол, триэтилендиамин, 20 °C, несколько часов	—	Т, пл. 129—130 °C	—	—	*278*
Окисление на воздухе в тонком слое	81	Т. пл. 69—71 °C	—	—	*198*
Концентрированная соляная кислота, давление PH_3 1,4—4,2 *ат*	—	Т. пл. 124—126 °C	—	—	*279*
Эфир, 15 °C, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °C	70	Т. пл. 85 °C	—	—	*182*, *183*
Эфир, —2 °C	53,9	Т. пл. 85 °C	—	—	*182*
Бензол, 2 *ч* кипячения	72,5	Т. пл. 85—86 °C	—	—	*186*
Нагревание	90	Т. пл. 82—84 °C	—	—	*168*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{16}H_{35}OP$	Диоктилфосфинистая кислота $(C_8H_{17})_2PHO$	$(C_8H_{17})_2PH$, O_2 (воздух)	Изопропиловый спирт, 45—50 °С, ток воздуха	88	Т. пл. 85—86 °С	—	—	*197, 198*
»	То же	$C_8H_{17}P(O)H_2$, октен-1	Бензол, 2,2′-азо-бис-(2-метилпропионитрил), 5 *ч* кипячения	—	Т. пл. 75—78 °С	—	—	*278*
$C_{16}H_{11}ON_2P$	Бис-(*п*-диметиламинофенил)-фосфинистая кислота $[n\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4]_2PHO$	PCl_3, $(CH_3)_2NC_6H_5$	1 *ч*, ~100 °С, гидролиз	—	Т. пл. 169 °С	—	—	*180*
C_{18}								
$C_{18}H_{23}OP$	Ди-(2,4,6-триметилфенил)-фосфинистая кислота $[2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2]_2PHO$	$[(2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2]_2PCl$, H_2O	Мезитилен, PCl_3 и $AlCl_3$ кипятят 4 *ч*, прибавляют $POCl_3$, комплекс гидролизуют	59	Масло	—	—	*194*
$C_{18}H_{23}O_3P$	Ди-(α-этоксибензил)-фосфинистая кислота $[C_6H_5CH(OC_2H_5)]_2PHO$	$[C_6H_5CH(OC_2H_5)]_2PH$, O_2 (воздух)	Спиртовый раствор испаряют на воздухе	70	Т. пл. 149—152 °С	—	—	*200*
$C_{18}H_{39}OP$	Динонилфосфинистая кислота $(C_9H_{19})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_9H_{19}MgBr$	Эфир, 15 °С, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °С	50	Т. пл. 88—89 °С (разложение)	—	—	*183*
$C_{18}H_{40}O_4P_2$	$[C_8H_{17}P(O)(H)CH(OH)]_2$	$C_8H_{17}P(O)H_2$, OHCCHO	Концентрированная соляная кислота, 20 °С, несколько дней	44	Т. пл. 194—196 °С	—	—	*278*
$C_{19}H_{42}O_4P_2$	$[C_8H_{17}P(O)(H)CH(OH)]_2CH_2$	$C_8H_{17}P(O)H_2$, $OHCCH_2CHO$	То же	—	Т. пл. 176—177 °С	—	—	*278*
C_{20}								
$C_{20}H_{27}OP$	Ди-(2,3,5,6-тетраметилфенил)-фосфинистая кислота $[2,3,5,6\text{-}(CH_3)_4C_6H]_2PHO$	$[2,3,5,6\text{-}(CH_3)_4C_6H]_2PCl$, H_2O	Дурол, PCl_3 и $AlCl_3$ кипятят 4 *ч*, прибавляют $POCl_3$, комплекс гидролизуют	43	Т. пл. 150 °С (разложение)	—	—	*194*
$C_{20}H_{27}O_3P$	Ди-(α-изопропилоксибензил)-фосфинистая кислота $[C_6H_5CH(OC_3H_7\text{-}изо)]_2PHO$	$[C_6H_5CH(CC_3H_7\text{-}изо)]_2PH$, O_2 (воздух)	Спиртовый раствор испаряют на воздухе	23	Т. пл. 126—127 °С	—	—	*200*
$C_{20}H_{43}OP$	Дидецилфосфинистая кислота $(C_{10}H_{21})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_{10}H_{21}MgBr$	Эфир, 15 °С, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °С	66,5	Т. пл. 91,5—92,5 °С	—	—	*183*

Полученное соединение суммарная формула	 название, структурная формула	Исходные соединения
$C_{16}H_{35}OP$	Диоктилфосфинистая кислота $(C_8H_{17})_2PHO$	$(C_8H_{17})_2PH$, O_2 (воздух)
»	То же	$C_8H_{17}P(O)H_2$, октен-1
$C_{16}H_{11}ON_2P$	Бис-(*n*-диметиламинофенил)-фосфинистая кислота $[n\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4]_2PHO$	PCl_3, $(CH_3)_2NC_6H_5$
C_{18}		
$C_{18}H_{23}OP$	Ди-(2,4,6-триметилфенил)-фосфинистая кислота $[2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2]_2PHO$	$[(2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2]_2PCl$, H_2O
$C_{18}H_{23}O_3P$	Ди-(α-этоксибензил)-фосфинистая кислота $[C_6H_5CH(OC_2H_5)]_2PHO$	$[C_6H_5CH(OC_2H_5)]_2PH$, O_2 (воздух)
$C_{18}H_{39}OP$	Динонилфосфинистая кислота $(C_9H_{19})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_9H_{19}MgBr$
$C_{18}H_{40}O_4P_2$	$[C_8H_{17}P(O)(H)CH(OH)]_2$	$C_8H_{17}P(O)H_2$, $OHCCHO$
$C_{19}H_{42}O_4P_2$	$[C_8H_{17}P(O)(H)CH(OH)]_2CH_2$	$C_8H_{17}P(O)H_2$, $OHCCH_2CHO$
C_{20}		
$C_{20}H_{27}OP$	Ди-(2,3,5,6-тетраметилфенил)-фосфинистая кислота $[2,3,5,6\text{-}(CH_3)_4C_6H]_2PHO$	$[2,3,5,6\text{-}(CH_3)_4C_6H]_2PCl$, H_2O
$C_{20}H_{27}O_3P$	Ди-(α-изопропилоксибензил)-фосфинистая кислота $[C_6H_5CH(OC_3H_7\text{-}изо)]_2PHO$	$[C_6H_5CH(OC_3H_7\text{-}изо)]_2PH$, O_2 (воздух)
$C_{20}H_{43}OP$	Дидецилфосфинистая кислота $(C_{10}H_{21})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_{10}H_{21}MgBr$

Условия реа

Изопропиловый
45—50 °C, т
духа

Бензол, 2,2′-аз
(2-метилпропи
рил), 5 *ч* кип

1 *ч*, ~100 °C, г

Мезитилен, PCl
$AlCl_3$ кипят
прибавляют
комплекс г
зуют

Спиртовый рас
паряют на в

Эфир, 15 °C, р
ние 25%-ной
при 10 °C

Концентрирова
ляная кислот
несколько дн

То же

Дурол, PCl_3
кипятят 4 *ч*,
ляют $POCl_3$,
лекс гидроли

Спиртовый рас
паряют на в

Эфир, 15 °C, р
ние 25%-ной
при 10 °C

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Изопропиловый спирт, 45—50 °С, ток воздуха	88	Т. пл. 85—86 °С	—	—	*197, 198*
Бензол, 2,2′-азо-бис-(2-метилпропионитрил), 5 *ч* кипячения	—	Т. пл. 75—78 °С	—	—	*278*
1 *ч*, ~100 °С, гидролиз	—	Т. пл. 169 °С	—	—	*180*
Мезитилен, PCl_3 и $AlCl_3$ кипятят 4 *ч*, прибавляют $POCl_3$, комплекс гидролизуют	59	Масло	—	—	*194*
Спиртовый раствор испаряют на воздухе	70	Т. пл. 149—152 °С	—	—	*200*
Эфир, 15 °С, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °С	50	Т. пл. 88—89 °С (разложение)	—	—	*183*
Концентрированная соляная кислота, 20 °С, несколько дней	44	Т. пл. 194—196 °С	—	—	*278*
То же	—	Т. пл. 176—177 °С	—	—	*278*
Дурол, PCl_3 и $AlCl_3$ кипятят 4 *ч*, прибавляют $POCl_3$, комплекс гидролизуют	43	Т. пл. 150 °С (разложение)	—	—	*194*
Спиртовый раствор испаряют на воздухе	23	Т. пл. 126—127 °С	—	—	*200*
Эфир, 15 °С, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °С	66,5	Т. пл. 91,5—92,5 °С	—	—	*183*

Продолжение

Полученное соединение		Исходные соединения	Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °C/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
суммарная формула	название, структурная формула							
$C_{20}H_{44}O_4P_2$	$[C_8H_{17}P(O)(H)CH(OH)CH_2]_2$	$C_8H_{17}P(O)H_2$, $OHC(CH_2)_2CHO$	Концентрированная соляная кислота, 20 °C, несколько дней	—	Т. пл. 145—147 °C	—	—	278
C_{21}—C_{22}								
$C_{21}H_{46}O_4P_2$	$[C_8H_{17}P(O)(H)CH(OH)CH_2]_2CH_2$	$C_8H_{17}P(O)H_2$, $OHC(CH_2)_3CHO$	То же	33	Т. пл. 174—175 °C	—	—	278
$C_{22}H_{31}OP$	Ди-(пентаметилфенил)-фосфинистая кислота $[(CH_3)_5C_6]_2PHO$	$[(CH_3)_5C_6]_2PCl$, H_2O	Пентаметилбензол, PCl_3 и $AlCl_3$ кипятят 4 *ч*, прибавляют $POCl_3$, комплекс гидролизуют	27	Т. пл. 240 °C (разложение)	—	—	194
$C_{22}H_{47}OP$	Диундецилфосфинистая кислота $(C_{11}H_{23})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_{11}H_{23}MgJ$	Эфир, 15 °C, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °C	62	Т. пл. 96—97 °C	—	—	183
C_{24}								
$C_{24}H_{51}OP$	Дидодецилфосфинистая кислота $(C_{12}H_{25})_2PHO$	$(C_{12}H_{25})_2PH$, O_2 (воздух)	Изопропиловый спирт, 70—80 °C, ток воздуха	71	Т. пл. 99—100 °C	—	—	198
»	То же	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_{12}H_{25}MgBr$	Эфир, 15 °C, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °C	35	Т. пл. 97,2—97,8 °C	—	—	183
C_{28}								
$C_{28}H_{59}OP$	Дитетрадецилфосфинистая кислота $(C_{14}H_{29})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_{14}H_{29}MgCl$	То же	51	Т. пл. 102—103 °C	—	—	183
C_{32}								
$C_{32}H_{67}OP$	Дигексадецилфосфинистая кислота $(C_{16}H_{33})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_{16}H_{33}MgJ$	»	34,8	Т. пл. 106—107 °C	—	—	183
C_{36}								
$C_{36}H_{75}OP$	Диоктадецилфосфинистая кислота $(C_{18}H_{37})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_{18}H_{37}MgBr$	»	26	Т. пл. 109—109,5 °C	—	—	182, 183

Полученное соединение		Исходные соединения
суммарная формула	название, структурная формула	
$C_{20}H_{44}O_4P_2$	$[C_8H_{17}P(O)(H)CH(OH)CH_2]_2$	$C_8H_{17}P(O)H_2$, $OHC(CH_2)_2CHO$
C_{21}—C_{22}		
$C_{21}H_{46}O_4P_2$	$[C_8H_{17}P(O)(H)CH(OH)CH_2]_2CH_2$	$C_8H_{17}P(O)H_2$, $OHC(CH_2)_3CHO$
$C_{22}H_{31}OP$	Ди-(пентаметилфенил)-фосфинистая кислота $[(CH_3)_5C_6]_2PHO$	$[(CH_3)_5C_6]_2PCl$, H_2O
$C_{22}H_{47}OP$	Диундецилфосфинистая кислота $(C_{11}H_{23})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_{11}H_{23}MgJ$
C_{24}		
$C_{24}H_{51}OP$	Дидодецилфосфинистая кислота $(C_{12}H_{25})_2PHO$	$(C_{12}H_{25})_2PH$, O_2 (воздух)
»	То же	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_{12}H_{25}MgBr$
C_{28}		
$C_{28}H_{59}OP$	Дитетрадецилфосфинистая кислота $(C_{14}H_{29})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_{14}H_{29}MgCl$
C_{32}		
$C_{32}H_{67}OP$	Дигексадецилфосфинистая кислота $(C_{16}H_{33})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_{16}H_{33}MgJ$
C_{36}		
$C_{36}H_{75}OP$	Диоктадецилфосфинистая кислота $(C_{18}H_{37})_2PHO$	$(C_4H_9O)_2PHO$, $C_{18}H_{37}MgBr$

Условия реа
Концентрирован ляная кислота несколько дне
То же
Пентаметилбензо PCl_3 и $AlCl_3$ к 4 *ч*, прибавля $POCl_3$, компле ролизуют
Эфир, 15 °C, ра ние 25%-ной при 10 °C
Изопропиловый 70—80 °C, то духа
Эфир, 15 °C, ра ние 25%-ной при 10 °C
То же
»
»

Продолжение

Условия реакции	Выход % от теоретического	Т. кип. °С/*мм рт. ст.*	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Концентрированная соляная кислота, 20 °С, несколько дней	—	Т. пл. 145—147 °С	—	—	*278*
То же	33	Т. пл. 174—175 °С	—	—	*278*
Пентаметилбензол, PCl_3 и $AlCl_3$ кипятят 4 *ч*, прибавляют $POCl_3$, комплекс гидролизуют	27	Т. пл. 240 °С (разложение)	—	—	*194*
Эфир, 15 °С, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °С	62	Т. пл. 96—97 °С	—	—	*183*
Изопропиловый спирт, 70—80 °С, ток воздуха	71	Т. пл. 99—100 °С	—	—	*198*
Эфир, 15 °С, разложение 25%-ной H_2SO_4 при 10 °С	35	Т. пл. 97,2—97,8 °С	—	—	*183*
То же	51	Т. пл. 102—103 °С	—	—	*183*
»	34,8	Т. пл. 106—107 °С	—	—	*183*
»	26	Т. пл. 109—109,5 °С	—	—	*182, 183*

ЛИТЕРАТУРА

1. G. O. Doak, L. D. Freedman, Chem. Rev., **61**, 31 (1961).
2. G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, New York, 1950.
3. А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, СПб, 1905; избранные труды, М., 1952, стр. 41, ЖРФХО, 38, 161, 293, 687 (1906).
4. W. Gerrard, E. G. G. Whitbread, J. Chem. Soc., **1952**, 914.
5. А. Н. Пудовик, ЖОХ, **27**, 2755 (1957).
6. W. Gerrard, W. J. Green, J. Chem. Soc., **1951**, 2550.
7. W. Gerrard, M. J. D. Issaacs, K. B. Smith, P. L. Wyvill, J. Chem. Soc., **1953**, 1920.
8. W. Gerrard, J. Chem. Soc., **1944**, 85.
9. W. Gerrard, J. Chem. Soc., **1945**, 848.
10. M. C. Berlak, W. Gerrard, J. Chem. Soc., **1949**, 2309.
11. W. Gerrard, M. J. Richmond, J. Chem. Soc., **1945**, 853.
12. А. Н. Пудовик, ДАН СССР, **84**, 519 (1952).
13. W. Gerrard, W. J. Green, R. J. Phillips, J. Chem. Soc., **1954**, 1148.
14. W. Gerrard, B. K. Howe, J. Chem. Soc., **1955**, 505.
15. В. К. Хайруллин, А. И. Леденева, В. С. Абрамов, ЖОХ, **29**, 2355 (1959).
16. L. C. Krogh, T. S. Reid, H. A. Brown, J. Org. Chem., **19** 1124 (1954).
17. W. Gerrard, B. D. Shepherd, J. Chem. Soc., **1953**, 2069.
18. Г. Камай, Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, ДАН СССР, **116**, 965 (1957).
19. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, Труды Казанского хим.-технол, ин-та, вып. 21, 1956, стр. 167.
20. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, Труды Казанского хим. технол. ин-та, вып. 23, 1957, стр. 167.
21. E. D. Bergmann, D. Herrman, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4013 (1951).
22. E. N. Walsh, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3023 (1959).
23. А. В. Кирсанов, Л. П. Журавлева, ЖОХ, **30**, 3038 (1960).
24. D. Houalla, R. Wolf, C. r., **247**, 482 (1958).
25. L. Benoiton, H. N. Rydon, J. E. Willet, Chem. Ind., **1960**, 1060.
26. R. Wolf, R. Mathis—Noël, F. Mathis, Bull. Soc. chim. France, **1960**, 124.
27. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4953 (1952).
28. R. W. Young, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4620 (1953).
29. H. Goldwhite, B. C. Saunders, J. Chem. Soc., **1957**, 2409.
30. А. Е. Арбузов, П. И. Алимов, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 268.
31. Пат. США 2834798; С. А., **52**, 17297c (1958).
32. Г. Камай, В. А. Кухтин, О. А. Строгова, Труды Казанского хим.-технол. ин-та, вып. 21, 1956, стр. 155.
33. В. С. Абрамов, О. Д. Самойлова, ЖОХ, **22**, 912 (1952).
34. N. Anand, A. R. Todd, J. Chem. Soc., **1951**, 1867.

35. W. Gerrard, W. J. Green, R. A. Nutkins, J. Chem. Soc., **1952**, 4076.
36. V. F. Cooke, W. Gerrard, J. Chem. Soc., **1955**, 1978.
37. C. H. Campbell, D. H. Chadwick, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3379 (1955).
38. А. Н. Пудовик, Н. И. Хлюпина, ЖОХ, **26**, 1672 (1956).
39. W. Gerrard, A. Nechvatal, B. M. Wilson, J. Chem. Soc., **1950**, 2088.
40. Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1212.
41. F. W. Hoffmann, H. D. Weiss, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4759 (1957).
42. V. M. Clark, A. R. Todd, J. Chem. Soc., **1950**, 2030.
43. H. McCombie, B. C. Saunders, G. J. Stacey, J. Chem. Soc., **1945**, 380.
44. H. G. Cook, H. McCombie, B. C. Saunders, J. Chem. Soc., **1945**, 873.
45. Б. Сондерс, Химия и токсикология органических соединений фосфора и фтора, Издатинлит, 1961.
46. Railton, Ann., **92**, 348 (1854).
47. Wichelhaus, Ann. Suppl., **6**, 263 (1868).
48. Ф. Милобендзский, ЖРФХО, **30**, 730 (1898).
49. А. Сакс, Н. Левитский, ЖРФХО, **35**, 211 (1903).
50. Е. Л. Гефтер, ЖОХ, **26**, 1440 (1956).
51. H. J. Lucas, F. W. Mitchell, C. N. Scully, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5491 (1950).
52. A. M de Roos, H. J. Toet, Rec. trav. chim., **77**, 946 (1958).
53. Препаративная органическая химия, Госхимиздат, 1959, 381.
54. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, К. В. Никоноров, Труды Казанского филиала АН СССР, сер. хим. наук, вып. 2, 1956, стр. 3.
55. Пат. США 2570512, 1951; С. А., **46**, 3556a.
56. Пат. США 2582817, 1952; С. А., **46**, 7581i.
57. Пат. США 2631161 1953; С. А., **48**, 7047c.
58. Пат. США 2692890, 1954; С. А., **49**, 12529i.
59. J. E. Malowan, Inorganic Syntheses, New York, 1953, 58.
60. H. G. Cook, J. D. Ilett, B. C. Saunders, G. J. Stacey, H. G. Watson, I. J. E. Wilding, S. J. Woodcock, J. Chem. Soc., **1949**, 2921.
61. В. Г. Песин, А. М. Халецкий, Труды Ленинградского хим.-фарм. ин-та, вып. 5, 1958, стр. 56.
62. Ф. Л. Макляев, Н. К. Близнюк, Г. И. Еремин, ЖОХ, **30**, 4053 (1960).
63. Пат. США 2862948, 1958; РЖхим, **1961**, 4л82.
64. Пат. США 2864847, 1958; С. А., **53**, 7986i.
65. T. Milobendzki, A. Sachnowski, Chem. Polski, **15**, 34 (1917); C., **1918**, I, 911, 912.
66. F. R. Atherton, H. T. Openshaw, A. R. Todd, J. Chem. Soc., **1945**, 382.
67. F. Oehme, H. Hermann, H. Venner, Chem. Ber., **90**, 772 (1957).
68. G. Fölsch, Acta Chem. Scand., **10**, 686 (1956).
69. A. H. J. Houssa, H. Phillips, J. Chem. Soc., **1932**, 108.
70. В. С. Абрамов, Е. Н. Николаева, ЖОХ, **20**, 100 (1950).
71. В. С. Абрамов, Е. А. Милицкова, ЖОХ, **21**, 2011 (1951).
72. Англ. пат. 778077, 1957; С. А., **51**, 17980b.

73. Е. И. Шугурова, Г. Камай, ЖОХ, **21**, 658 (1951); Г. Камай, Е. И. Шугурова, ДАН СССР, **72**, 301 (1950).
74. Пат. США 2574516, 1951; С. А., **46**, 9580е.
75. Ф. Л. Макляев, М. И. Друзин, И. В. Палагина, ЖОХ, **31**, 895 (1961).
76. Ф. Л. Макляев, М. И. Друзин, авт. свид. СССР 130886, 1960; РЖхим, **1961**, 15Л144.
77. Пат. ФРГ 1078558; РЖхим, **1961**, 18Л263.
78. Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 194.
79. Англ. пат. 730957, 1955; С. А., **50**, 5724b.
80. Англ. пат. 684835, 1952; С. А., **48**, 1414h.
81. Пат. США 2794820, 1957; С. А., **51**, 15560h.
82. Chem. Eng., **60**, 126 (1953).
83. C. H. Campbell, D. H. Chadwick, S. Kaufman, Ind. Eng. Chem., **49**, 1871 (1957).
84. Пат. США 2834797, 1958; РЖхим, **1961**, 11Л126.
85. Фр. пат. 1170515, 1959; С., **1960**, No 17, 5646.
86. А. Е. Арбузов, ЖРФХО, **46**, 291 (1914).
87. А. Е. Арбузов, М. Г. Имаев, ДАН СССР, **112**, 856 (1957); **122**, 8 (1958).
88. М. Г. Имаев, ЖОХ, **31**, 1762, 1767 (1961).
89. H. K. Garner, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5497 (1950).
90. D. N. Bernhart, K. H. Ratterburry, Anal. Chem., **28**, 1765 (1956).
91. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 163.
92. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 770.
93. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 779.
94. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 789.
95. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 357.
96. А. Е. Арбузов, М. М. Азановская, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 473.
97. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 536.
98. А. Е. Арбузов, М. М. Азановская, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 544.
99. Пат. США 2833806, 1958; С. А., 53, 4139h.
100. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 208.
101. A. A. Oswald, Can. J. Chem., **37**, 1498 (1959).
102. П. А. Российская, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 509.
103. А. Е. Арбузов, М. Г. Имаев, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 171.
104. Пат. США 2853508, 1958; РЖхим, **1961**, 4л86.
105. S. R. Landauer, H. N. Rydon, J. Chem. Soc., **1953**, 2224.
106. А. Е. Арбузов, Н. А. Разумова, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 187.
107. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, Труды Казанского хим.-технол. ин-та, вып. 23, 1957, стр. 187.
108. В. С. Абрамов, В. К. Хайруллин, Труды Казанского хим. технол. ин-та, вып. 23, 1957, стр. 65.

109. В. С. Абрамов, В. К. Хайруллин, ЖОХ, **29**, 1222 (1959).
110. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, ЖОХ, **29**, 235 (1959).
111. Г. Камай, Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, Труды Казанского хим.-технол. ин-та, вып. 23, 1957, стр. 190.
112. М. И. Кабачник, Ю. М. Поликарпов, ДАН СССР, **115**, 512 (1957).
113. M. Miyano, S. Funahashi, J. Am. Chem. Soc., 77, 3522 (1955).
114. Англ. пат. 699154, 1953; С. А., **49**, 6301c; A. Wilson, J. Appl. Chem., **4**, 266 (1954).
115. Пат. США 2670368, 1954; С. А., **49**, 2483c.
116. F. C. Palazzo, F. Maggiacomo, Atti. R. Accad. dei Lincei Roma (5), **17**, I, 432 (1908); C., **1908**, II, 1918.
117. F. R. Atherton, H. T. Howard, A. R. Todd, J. Chem. Soc., **1948**, 1106.
118. Пат. США 2372244, 1945; С. А., **40**, 1029f.
119. A. Michaelis, T. Becker, Ber., **30**, 1003 (1897).
120. Пат. США 2745862, 1956; С. А., **51**, 1243h.
121. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4989 (1951).
122. Фр. пат. 1124935, 1956; С., **129**, 14446 (1958).
123. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН СССР, **83**, 79 (1952).
124. В. К. Кусков, Т. Х. Градис, ДАН СССР, **92**, 323 (1953).
125. V. Tichý, S. Truchlík, Chemické Zvesti, **12**, 345 (1958).
126. Пат. ФРГ 1011866, 1960; РЖхим, **1961**, 12Л 88.
127. Фр. пат. 1162199, 1958; РЖхим, **1961**, 8л 118.
128. Пат. ФРГ 1059425, 1959; С., **131**, 16, 5296.
129. N. S. Corby, G. W. Kenner, A. R. Todd, J. Chem. Soc., **1952**, 3669.
130. Англ. пат. 753567, 1956; РЖхим, **1959**, 68824.
131. G. W. Kenner, A. R. Todd, F. J. Weymouth, J. Chem. Soc., **1952**, 3675.
132. D. M. Brown, G. D. Fasman, D. I. Magrath, A. R. Todd, J. Chem. Soc., **1954**, 1448.
133. G. W. Kenner, A. R. Todd, R. F. Webb, F. J. Weymouth, J. Chem. Soc., **1954**, 2288.
134. A. M. Michelson, A. R. Todd, J. Chem. Soc., **1955**, 2632.
135. A. M. Michelson, A. R. Todd, J. Chem. Soc., **1956**, 3459.
136. M. Ikehara, Chem. a. Pharmac. Bull., 8, 308 (1960); РЖхим, **1961**, 6ж376.
137. J. A. Schofield, A. Todd, J. Chem. Soc., **1961**, 2316.
138. J. Michalski, A. Zwierzak, Roczn. chem., **36**, 97 (1962).
139. T. E. Thorpe, B. North, J. Chem. Soc., **57**, 634 (1890).
140. Пат. США 2661364; С. А., **49**, 1774b.
141. А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, ЖОХ, 7, 1762 (1937).
142. М. Г. Воронков, В. А. Колесова, В. Н. Згонник, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1363.
143. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 727.
144. А. Н. Пудовик, Усп. хим., **23**, 547 (1954).
145. R. A. McIvor, G. D. McCarthy, G. A. Grant, Can. J. Chem., **34**, 1819 (1956).
146. J. Michalski, Roczn. chem., 29, 960 (1955).
147. C. Krawiezki, J. Michalski, J. Chem. Soc., **1960**, 881.
148. J. Michalski, C. Krawiezki, Chem. a. Ind., **1957**, 1323.
149. Пат. США 2805241, 1957; С. А., **52**, 2048f; пат. ФРГ 1036251, 1958; С., **1959**, 13, 4289; швейц. пат. 334627, 1959; РЖхим, **1960**, 32106; англ. пат. 797970, 1958; С. А., **53**, 1256b.

150. В. С. Абрамов, В. К. Хайруллин, ЖОХ, **29**, 1599 (1959).
151. J. Michalski, C. Krawiecki, Roczn. chem., **31**, 715 (1957).
152. T. Yamasaki, J. Chem. Soc., Japan, Pure chem. Sec., **79**, 832 (1959).
153. T. Yamasaki, Sci. Repts. Res. Insts. Tohoku Univ., **1959**, All, No 1, 73; РЖхим, **1960**, 38771.
154. М. И. Кабачник, Н. Н. Годовиков, ДАН СССР, **110**, 217 (1956).
155. Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 956.
156. J. Michalski, A. Skowronska, Roczn. chem., **30**, 799 (1956).
157. Пат. США 2722538, 1955; С. А., **50**, 4218d.
158. А. Н. Пудовик, Д. Х. Ярмухаметова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 902; ДАН СССР, **85**, 349 (1952).
159. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4292 (1950).
160. К. А. Петров, Н. К. Близнюк, Ю. П. Студнев, А. Ф. Коломиец, ЖОХ, **31**, 179 (1961).
161. К. А. Петров, О. С. Урбанская, ЖОХ, **30**, 1233 (1960).
162. К. А. Петров, Н. К. Близнюк, авт. свид. СССР, 124937, 1959; РЖхим, **1960**, 70752.
163. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Чжан Жун-юй, ДАН СССР, **125**, 1260 (1959).
164. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, ДАН СССР, **117**, 817 (1957).
165. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 133.
166. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Чжан Жун-юй, ДАН СССР, **131**, 1334 (1960).
167. М. И. Кабачник, Чжан Жун-юй, Е. Н. Цветков, ЖОХ, **32**, 3351 (1962).
168. M. Sander, Chem. Ber., **93**, 1220 (1960).
169. Пат. США 2860155, 1958; С. А., **54**, 1425a (1960).
170. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, ЖОХ, **31**, 2367 (1961).
171. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, ЖОХ, **31**, 2370 (1961).
172. M. C. Marie, C. r., **134**, 286 (1902).
173. H. H. Hatt, J. Chem. Soc., **1933**, 776; **1929**, 2412.
174. A. Michaelis, L. Gleichmann, Ber., **15**, 801 (1882).
175. A. Michaelis, W. La Coste, Ber., **18**, 2109 (1885).
176. A. Michaelis, Lieb. Ann., **315**, 43 (1901).
177. G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, New York, 1950, p. 12, 52, 138.
178. G. M. Kosolapoff, R. M. Watson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4101 (1951).
179. P. C. Crofts, G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3379 (1953).
180. M. Bourneuf, Bull. Soc. chim., **33**, 1808 (1923); H. Raudnitz, Ber., 60, 743 (1927); R. K. Robins, B. E. Christensen, J. Org. Chem., **16**, 324 (1951).
181. A. Michaelis, A. Schenk, Liebigs Ann. Chem., **260**, 1 (1890); П. Г. Сергеев, Д. Г. Кудряшов, ЖОХ, **8**, 266 (1938); M. Häring, Helv. chim. acta, **43**, 1826 (1960).
182. R. H. Williams, L. A. Hamilton, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5418 (1952).
183. R. H. Williams, L. A. Hamilton, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3411 (1955).

184. R. C. Miller, J. S. Bradley, L. A. Hamilton, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5299 (1956).
185. К. А. Петров, Н. К. Близнюк, Т. Н. Лысенко, ЖОХ, **30**, 1964 (1960).
186. R. C. Miller, J. Org. Chem., **24**, 2013 (1959).
187. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1227.
188. J. E. Griffiths, A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1507 (1960).
189. F. W. Bennet, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1954**, 3598.
190. H. J. Emeléus, J. D. Smith, J. Chem. Soc., **1959**, 375.
191. A. B. Burg, P. J. Slota, Jr., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1107 (1958).
192. B. B. Hunt, B. C. Saunders, J. Chem. Soc., **1957**, 2413.
193. J. L. Willans, Chem. a. Ind., **1957**, 235.
194. A. W. Frank, J. Org. Chem., **24**, 966 (1959).
195. Г. И. Деркач, А. В. Кирсанов, ЖОХ, **29**, 1815 (1959).
196. B. Buchner, L. B. Lockhart, Jr., J. Am. Chem. Soc., **73**, 755 (1951).
197. M. M. Rauhut, I. Hechenbleikner, H. A. Currier, V. P. Wystrach, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6690 (1958).
198. M. M. Rauhut, H. A. Currier, J. Org. Chem., **26**, 4626 (1961).
199. Пат. США 2953596; РЖхим, **1961**, 22Л80. Пат. ФРГ 1104957; С., **132**, 18130 (1961). Пат. США 2953595; РЖхим, **1961**, 24Л120.
200. V. Ettel, J. Horák, Collect. Czechosl. Chem. Communs, **26**, 1949 (1961).
201. S. A. Buckler, V. P. Wystrach, J. Am. Chem. Soc., **83**, 168 (1961).
202. V. Ettel, J. Horák, Collect. Czechosl. Chem. Communs, **26**, 2087 (1961)
203. S. A. Buckler, M. Epstein, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2076 (1960).
204. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, ДАН СССР, **143**, 592 (1962).
205. G. Peters, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4751 (1960).
206. L. Horner, P. Beck, V. G. Toscano, Chem. Ber., **94**, 1317 (1961).
207. L. Horner, P. Beck, Chem. Ber., **93**, 1371 (1960).
208. S. Sass, J. Cassidy, Anal. Chem., **28**, 1946 (1956).
209. B. C. Saunders, B. P. Stark, Tetrahedron, **4**, 197 (1958).
210. B. C. Saunders, B. P. Stark, Tetrahedron, **4**, 198 (1958).
211. H. McCombie, B. C. Saunders, G. J. Stacey, J. Chem. Soc., **1945**, 921.
212. T. D. Smith, Anal. chim. Acta, **22**, 249 (1959).
213. A. Yarden, C. Eger, Bull. Res. Council, Israel, **A7**, 80 (1958); РЖхим, **1959**, 34657.
214. V. Z. Deal, G. E. A. Wyld, Anal. Chem., **27**, 47 (1955).
215. Е. Л. Гефтер, ЖОХ, **28**, 1338 (1958).
216. E. A. Senear, W. Valient, J. Wirth, J. Org. Chem., **25**, 2001 (1960); М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, К. С. Юдина, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2029.
217. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Чжан Жун-юй, ЖОХ, **32**, 3340 (1962).
218. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 1024.
219. J. E. Griffiths, A. B. Burg, Proc. Chem. Soc., **1961**, 12.
220. Пат. США 2952701; РЖхим, **1962**, 1Л104.

221. G. R. Cebrian, Arch. inst. farmacol. exptl., **8**, 61 (1956); C. A., 51, 12020d; Anales real. soc. expan. y fis. quim. 50B, 673, Pub. inst. quim. «Alonso Barba» (Madrid), 8, 191 (1954); C. A., **49**, 10873f.
222. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 51.
223. Пат. США 2916508, 1959; РЖхим, **1961**, 3Л369.
224. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, ЖОХ, **31**, 2052 (1961).
225. А. И. Разумов, Е. И. Коробкова, Труды Казанского хим.-технол. ин-та, вып. 23, 1957, стр. 215.
226. Пат. США 2494862, 1950; С. А., **45**, 304d.
227. М. И. Кабачник, Е. И. Голубева, Д. М. Пайкин, М. П. Шабанова, Н. М. Гампер, Л. Ф. Ефимова, ЖОХ, **29**, 1671 (1959).
228. В. К. Хайруллин, А. И. Леденева, В. С. Абрамов, ЖОХ, **29**, 2551 (1959).
229. В. С. Абрамов, В. К. Хайруллин, ЖОХ, **27**, 1365 (1957).
230. J. A. Cade, W. Gerrard, J. Chem. Soc., **1960**, 1249.
231. D. M. Brown, P. R. Hammond, J. Chem. Soc., **1960**, 4229.
232. А. Е. Арбузов, П. И. Раков, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 237.
233. D. Ramaswami, E. R. Kirch, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1763 (1953).
234. Пат. США 2495958; С. А., **44**, 3202i.
235. А. Е. Арбузов, Ф. Г. Валитова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 801.
236. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 882.
237. J. E. Malowan, Inorganic Syntheses, New York, 1953, p. 61.
238. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, **617; В**. С. Виноградова, Ученые записки Казанского гос. ун-та, **110, кн.** 9, 5 (1950).
239. Англ. пат. 771866; С. А., **51**, 15575f.
240. O. Foss, Acta Chem. Scand., **1**, 8 (1947).
241. W. F. Barthel, P. A. Giang, S. A. Hall, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4186 (1954).
242. W. Strecker, R. Spitaler, Ber., **59**, 1754 (1926).
243. А. Е. Арбузов, А. А. Иванов, ЖРФХО, 47, 2015 (1915).
244. А. Е. Арбузов, Г. Х. Камай, ЖРФХО, **61**, 619 (1929).
245. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, ЖРФХО, **61**, 1923 (1929).
246. P. Nylen, Ber., **57**, 1023 (1924).
247. T. Milobendzki, Ber., **45**, 298 (1912); Chem. Polski, **15**, 89 (1917).
248. T. Milobendzki, A. Sachnowski, Chem. Polski, **15**, 48 (1917).
249. H. G. Cook, B. C. Saunders, F. E. Smith, J. Chem. Soc., **1949**, 635.
250. L. Gaucher, G. Rollin, Compt. rend., **172**, 390 (1921).
251. L. Henry, Ber., **8**, 398 (1875); **17**, 1133 (1884).
252. В. С. Абрамов, А. И. Майкова, Труды Казанского хим.-технол. ин-та, вып. 26, 1959, стр. 104.
253. Е. В. Кузнецов, Е. Б. Камаева, Р. К. Валетдинов, А. И. Ройх, ЖОХ, **31**, 3013 (1961).
254. Г. Камай, Труды Казанского хим.-технол. ин-та, вып. 8, 1940, стр. 33.
255. А. Е. Арбузов, А. А. Иванов, ЖРФХО, **45**, 681 (1913).
256. A. Würtz, Lieb. Ann., **58**, 72 (1846).
257. E. Noak, Lieb. Ann., **218**, 85 (1883).

258. T. Milobendzki, K. Szulgin, Chem. Polski, **15**, 66 (1917); C., **18**, I, 914.
259. R. Dulou, G. Quesnel, M. de Botton, Bull. Soc. chim. France, **1959**, 1340.
260. К. А. Петров, Н. К. Близнюк, авт. свид. СССР 127649, 1960; РЖхим, **1961**, 13Л138.
261. D. R. Boyd, J. Chem. Soc., **83**, 1138 (1903).
262. C. Kawasaki, J. Pharm. Soc. Japan, **58**, 598 (1938); C. A., **32**, 8435'.
263. Z. Pelchowicz, J. Chem. Soc., **1961**, 241.
264. A. J. Burn, J. J. G. Cadogan, J. Chem. Soc., **1961**, 5532
265. А. И. Пудовик, Г. А. Заметаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 932.
266. M. Sander, Chem. Ber., **95**, 473 (1962).
267. Пат. США 2864845; C. A., **53**, 12239d.
268. M. J. S. Dewer, Ved P. Kubba, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5685 (1960).
269. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, Ц. Я. Ройтбурд, ЖОХ, **33**, 150 (1963).
270. M. M. Rauhut, H. A. Currier, V. P. Wystrach, J. Org. Chem., **26**, 5133 (1961).
271. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, М. А. Белавенцев, С. М. Корнеев, ЖОХ, **32**, 1277 (1962).
272. J. Michalski, Z. Tulimowski, Roczn. Chem., **26**, 1781 (1962).
273. К. А. Петров, В. П. Евдаков, Л. И. Мизрах, В. П. Ромодин, ЖОХ, **32**, 3062 (1962).
274. К. А. Петров, В. П. Евдаков, Л. И. Мизрах, Я. Е. Маликов, Авт. св. СССР 148051, 1962. РЖхим, 1963, 2Н46.
275. К. А. Петров, В. П. Евдаков, К. А. Билевич, Ю. С. Косарев, ЖОХ, **32**, 1974 (1962).
276. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, ЖОХ, **32**, 3716 (1962).
277. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, А. А. Щеголев, Б. В. Бушмин, ЖОХ, **32**, 3723 (1962).
278. S. A. Buckler, M. Epstein, Tetrahedron, **18**, 1221 (1962).
279. S. A. Buckler, M. Epstein, Tetrahedron, **18**, 1211 (1962).
280. M. Epstein, S. A. Buckler, Tetrahedron, **18**, 1231 (1962).
281. F. G. Mann, B. P. Tong, V. P. Wystrach, J. Chem. Soc., **1963**, 1155.
282. E. R. Lynch, J. Chem. Soc., **1962**, 3729.
283. L. D. Quin, M. R. Dysart, J. Org. Chem., **27**, 1012 (1962).
284. Ф. Л. Макляев, М. И. Друзин, И. В. Палагина, Р. Я. Александрова, В. К. Проходцева, Р. А. Хамидулина, ЖОХ, **32**, 3421 (1962).
285. К. А. Петров, В. П. Евдаков, Л. И. Мизрах, Авт. св. СССР 143801, 1962; РЖхим, 1962, 22Л238.
286. H. Grosse—Ruykcu, K. Uhlig, J. Prakt. Chem., **18**, 287 (1962).
287. H. Goncalves, T. Mathis, R. Wolf, Bull. Soc. chim. France, **1961**, 1595.
288. P. E. Horn, E. Rothstein, J. Chem. Soc., **1963**, 1036.
289. L. Almasi, A. Hantz, L. Paskuez, Studii si cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, **12**, 169 (1961); РЖхим, **1963**, 6Ж307.
290. Англ. пат. 835785; C. A., **55**, 456i.
291. Чехосл. пат. 99301; РЖхим, **1962**, 16Л61.
292. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, ДАН СССР, **135**, 323 (1960).

Реакции и методы исследования органических соединений, М., Издательство «Химия», 1964 г.
(книга тринадцатая)

432 с. УДК 547.0.001.5(082)

Редактор *Б. И. Лиогонький*
Техн. редактор *В. В. Коган*

Т02671 Подписано к печати 28/III 1964 г. Бумага 60×90$^{1}/_{16}$
13,5 бум. л. = 27 печ. л. Уч.-изд. л. 28,3. Зак. 1027.
Тираж 4300 экз. Цена 1 р. 57 к.

Московская типография № 21 «Главполиграфпрома» Государственного комитета Совета Министров СССР по печати.
Москва, 88. Угрешская, 12

РЕАКЦИИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Книга первая, М., Госхимиздат, 1951

1. В. М. Родионов и Н. Г. Ярцева. Реакция Кижнера.
2. Н. Н. Мельников. Селенистый ангидрид как окислитель в органической химии.
3. Н. А. Фукс. Метод Цвета (хроматография) в органической химии.

Книга вторая, М., Госхимиздат, 1952

1. Б. А. Арбузов. Присоединение галоидопроизводных к олефинам (реакция Бутлерова—Эльтекова).
2. А. П. Терентьев и А. Н. Кост. Реакция цианэтилирования.
3. Э. Э. Ивановский. Сульфохлорирование парафинов и циклопарафинов.
4. А. П. Терентьев и Л. А. Казицына. Сульфирование комплексно связанным серным ангидридом.

Книга третья, М., Госхимиздат, 1954

1. Б. А. Арбузов. Перегруппировка Арбузова.
2. Л. Г. Макарова. Реакция Несмеянова.
3. И. Л. Кнунянц и Б. П. Фабричный. Бекмановская перегруппировка.
4. Б. М. Богословский. Реакция Лейкарта.

Книга четвертая, М., Госхимиздат, 1956

1. Л. Д. Бергельсон. Реакция Иоцича.
2. С. Н. Данилов. Молекулярные перегруппировки и внутримолекулярное окисление-восстановление.

Книга пятая, М., Госхимиздат, 1957

А. П. Терентьев и Л. А. Яновская. Полярографический метод в органической химии.

Книга шестая, М., Госхимиздат, 1957

1. А. П. Терентьев и Л. А. Яновская. Применение галоидсодержащих соединений для заместительного галоидирования органических веществ.
2. И. Л. Кнунянц и Г. А. Сокольский. Электрохимическое фторирование.

Книга седьмая, М., Госхимиздат, 1958

1. Р. Я. Левина и Е. А. Викторова. Методы синтеза ацетиленовых углеводородов.
2. А. С. Забродина и К. С. Забродина. Нитрование парафиновых, циклопарафиновых соединений и парафиновой цепи ароматических соединений (реакция М. И. Коновалова).
3. Н. Г. Лаптев. Окислительное нитрование ароматических соединений.
4. В. Н. Белов и Т. А. Рудольфи. Реакция Кондакова.
5. И. В. Мачинская. Реакция Гаттермана—Коха.
6. И. В. Мачинская. Реакция Гаттермана.

Книга весьмая, М., Госхимиздат, 1959

Н. Н. Мельников и Н. Д. Сухарева. Реакции роданирования органических соединений.

Книга девятая, М., Госхимиздат. 1959

1. Н. Н. Суворов, В. П. Мамаев и В. М. Родионов. Синтез производных индола из арилгидразонов (реакция Э. Фишера).
2. С. И. Лурье и Е. С. Чаман. Оксазолоны (азлактоны).
3. И. В. Мачинская и В. А. Бархаш. Бромирование органических соединений N-бромсукцинимидом (реакция Воля—Циглера).

Книга десятая, М., Госхимиздат, 1961

1. В. Н. Белов, Л. А. Хейфиц и С. Н. Вирезуб. Окисление карбонильных соединений перекисью водорода и надкислотами (реакция Байера—Виллигера).
2. А. Ф. Жигач и Д. С. Стасиневич. Методы синтеза алюминийорганических соединений.

Книга одиннадцатая, М., Госхимиздат, 1962

1. Н. Н. Мельников, С. Д. Володкович, Л. Г. Вольфсон и С. С. Кукаленко. Реакция диенового синтеза с полигалоидциклопентадиенами.
2. Л. А. Яновская. Наращивание углеродной цепи взаимодействием ацеталей и кеталей с виниловыми эфирами.
3. А. В. Домбровский. Реакция Меервейна.

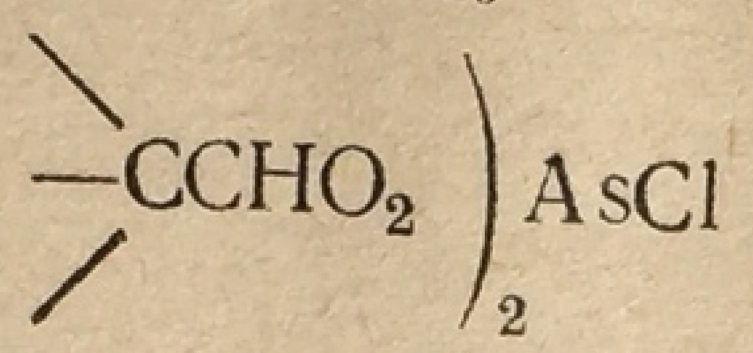
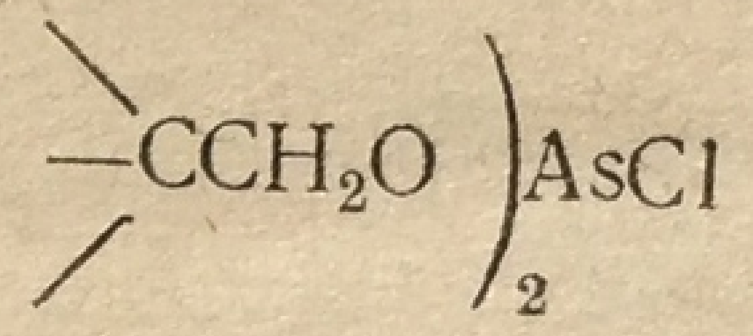
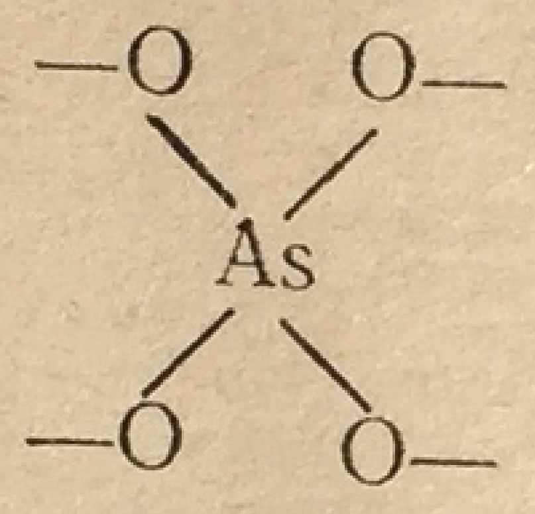
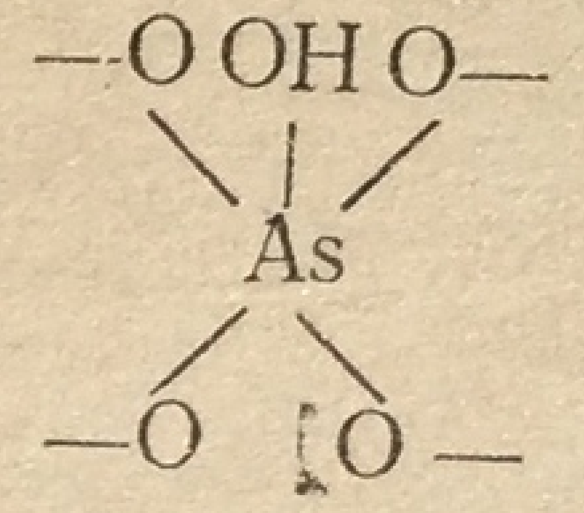
Книга двенадцатая, М., Госхимиздат, 1963

1. Н. С. Вульфсон и В. И. Зарецкий. Реакция Дикмана.
2. Л. А. Яновская. Реакция Кэррола—Каймела.

Книга тринадцатая, М., Издательство «Химия», 1964

1. Г. Камай и Б. Д. Чернокальский. Методы синтеза и реакции эфиров кислот мышьяка.
2. В. И. Якерсон и А. М. Рубинштейн. Каталитическая кетонизация карбоновых кислот и термическое разложение их солей.
3. Е. Н. Цветков и М. И. Кабачник. Методы синтеза и анализа диалкилфосфитов и их аналогов.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
33	4 сверху	d_{40}^{20}	d_{4}^{20}
76	2 графа слева, 6 сверху		
85	2 графа слева, 10 снизу		
163	13 снизу	валерат ← формиат	валерат → формиат
167	1 снизу	—постоянное число	*b*—постоянное число
228	1 графа справа 7—8 снизу	Ca- или Ba-соль бензойной кислоты	Ca- или Ba-соль фталевой кислоты
288	Табл. 2,2 графа слева	75—810	750—810
309	18 сверху	d_{25}^{2}	d_{25}^{25}
323	2 графа слева	100—31	31
338	1 графа справа, 1 сверху	$C_2H_5OOCCH_2$	$C_2H_5OOCCH_2OH$
343	1 снизу	наполный эфир фосфорастой кислоты	на неполный эфир фосфористой кислоты
372	1 графа справа, 3 строка сверху	$(C_6H_5)_2CHN_2$	$(C_6H_5)_2CN_2$
376	1 графа справа, 5 снизу	$(C_2H_5O)_2PC$	$(C_2H_5O)_2PCl$
	3 снизу	P_2S	P_2S_5
	1 снизу	ж	То же
380	1 графа справа, 3 снизу	$\Big)_2PC$	$\Big)_2PCl$

Заказ 1027

ЦЕНА 1р. 57к.

РЕАКЦИИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

13

"Trick or treat?"

PICCOLLAGE